



# Nanoparticules et colloïdes multifonctionnels à base de clusters d'éléments de transition et complexes de lanthanides

Chrystelle Neaime

## ► To cite this version:

Chrystelle Neaime. Nanoparticules et colloïdes multifonctionnels à base de clusters d'éléments de transition et complexes de lanthanides. Chimie inorganique. INSA de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015ISAR0017 . tel-01325231

**HAL Id: tel-01325231**

**<https://theses.hal.science/tel-01325231>**

Submitted on 2 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Résumé

La première partie de ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouvelles nanoparticules (NPs) multifonctionnelles de silice à architectures complexes. L'enjeu est de répondre à la demande croissante d'élaboration de nouveaux systèmes colloïdaux non toxiques, magnétiques et/ou luminescents dans la région NIR pour des applications potentielles en biotechnologie. Cet objectif a été atteint en associant intimement des composés à clusters de molybdène avec des nanocristaux de maghémite et/ou d'or dans une NPs de silice de 50 nm. Une évaluation de la cytotoxicité des NPs contenant des clusters d'éléments de transition  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  ainsi qu'un suivi par microscopie de fluorescence en temps retardé des NPs  $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6@SiO_2$  incorporées dans des cellules cancéreuses sont présentés.

Dans la deuxième partie, des poudres microcristallines de composés hétéronucléaires de polymères de coordination à base de terres rares de formule chimique générale  $[Ln_{2-2x}Ln'_{2x}(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ont été nanométrisées dans du glycérol. Ces NPs présentent des propriétés luminescentes identiques à celles du matériau massif. Une étude détaillée de cette nouvelle voie de synthèse répondant aux principes de la chimie verte ainsi qu'une étude de la stabilité en fonction du temps et de la dilution des colloïdes obtenus ont été réalisées.

Abstract

The first part of this work involves the development and characterization of novel nanoparticles (NPs) of multifunctional silica with complex architectures. The challenge is to meet the increasing demand for development of new non-toxic colloidal systems, magnetic and/or luminescent in the NIR region for potential applications in biotechnology. This objective was achieved by closely associating molybdenum clusters compounds with maghemite nanocrystals and/or gold in 50 nm silica NPs. An evaluation of the cytotoxicity of NPs containing clusters of transition elements of  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  and a time-gated fluorescence microscopy of  $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6@SiO_2$  NPs incorporated in cancer cells are presented.

In the second part, microcrystalline powders of heteronuclear lanthanide-based coordination polymers with general chemical formula  $[Ln_{2-2x}Ln'_{2x}(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}$   $0 \leq x \leq 1$  were dissolved in glycerol . These NPs exhibit luminescent properties identical to that of the bulk material. A detailed study of this new green synthetic route and a study of the stability over time and a dilution of the obtained colloids were performed.



Nanoparticules et colloïdes multifonctionnels à base de clusters d'éléments de transition et complexes de lanthanides

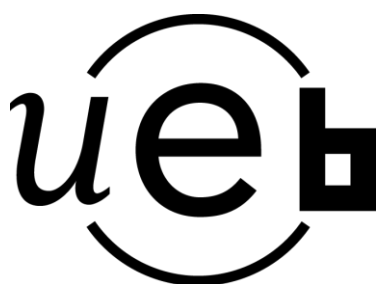
**Stéphane Cordier**  
Directeur de Recherches – Université de Rennes 1 / Invité  
**Olivier Guillou**  
Professeur – INSA de Rennes / Invité

**Thèse soutenue le 08.10.2015**  
devant le jury composé de :

**Dominique Luneau**  
Professeur – Université de Lyon 1 / Président  
**Talal Mallah**  
Professeur - Université de Paris-XI (Orsay) (IUF) / Rapporteur  
**Thierry Gacoin**  
Professeur – Ecole Polytechnique Palaiseau / Rapporteur  
**Benjamin Dierre**  
Ingénieur de Recherche – Saint-Gobain (COE NIMS-SG, Japon) / Examinateur  
**Fabien Grasset**  
Directeur de Recherches – UMI CNRS – Saint-Gobain (NIMS, Japon) / Co-directeur de thèse  
**Carole Daiguebonne**  
Maître de Conférences HDR – INSA de Rennes / Directrice de thèse

# Nanoparticules et colloïdes multifonctionnels à base de clusters d'éléments de transition et complexes de lanthanides

Chrystelle Neaime



En partenariat avec







« La théorie, c'est quand on sait tout et rien ne fonctionne. La pratique c'est quand tout fonctionne et qu'on ne sait pas pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et on ne sait pas pourquoi ! »

Albert Einstein



## Remerciements

Je tiens à remercier ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail de thèse de doctorat.

Je commence tout naturellement par mes encadrants à l'INSA et à l'Université de Rennes1 envers qui je suis extrêmement reconnaissante.

Un grand merci pour Carole Daguebonne et Olivier Guillou. Merci pour votre gentillesse, votre disponibilité et votre soutien qui m'ont apporté tant au niveau scientifique que personnel, et qui ont permis l'accomplissement de la partie sur les terres rares. Merci aussi de m'avoir permis de goûter avec joie l'expérience de l'enseignement en TP. Je remercie également Stéphane Cordier pour toutes les consignes et l'enrichissement qu'il m'a donné dans le monde des clusters d'éléments de transition. Pour clore cette partie, je remercie Fabien Grasset. J'ai dû mal à trouver des mots pour te remercier. Tout ce que je peux dire c'est que t'es quelqu'un exceptionnel tant au niveau scientifique qu'humain. Même lorsque je faisais des bêtises tu me disais que les grandes manipes viennent à partir d'erreur. Merci pour tout ce que tu m'as appris sur les nano. C'était tout un privilège de travailler avec toi.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Thierry Gacoin, M. Talal Mallah, M. Benjamin Dierre et M. Dominique Luneau. Merci d'avoir mis à profit vos solides connaissances pour juger avec soin ce travail de thèse. Merci pour le temps que vous avez accordé à la lecture du manuscrit.

J'adresse un grand merci à tous les permanents de l'équipe CSM, que ce soit l'unité Rennes 1 ou l'INSA. Je remercie particulièrement Kevin Bernot pour répondre toujours à mes questions dans le domaine du magnétisme, merci pour la bonne humeur que tu donnes lors de nos pause-café. Merci à Guillaume Calvez pour m'avoir toujours résolu mes problèmes informatiques. Merci à Vincent Dorcet pour les mesures MET, pour les soirées (bowling, halloween...). Merci à Stéphane Freslon qui m'a formé sur l'utilisation des différents appareils de mesures au début de ma thèse.

Merci à Isabelle Morlais et Florence Le Dret mes « mamans » du labo !! Merci pour votre gentillesse qui n'a pas d'égale et pour votre bonne humeur.

Merci aux compagnons de « galère » avec qui j'ai eu le plaisir de rêver, rigoler et discuter librement pendant 3 ans. Amandine merci pour le soutien sans faille, pour être une personne tellement gentille comme le surnom que je t'ai donné « melliflu ». Merci à l'adorable Camille que j'attends avec impatience l'arrivée de son bébé. Un remerciement très particulier à François que j'apprécie beaucoup, c'est ravissant de rencontrer quelqu'un qui a tellement de la curiosité scientifique et de plus, le plus courageux dans les soirées entre doctorants (boire de l'arac libanais à 70 % d'alcool !!). Merci à Xiaohui pour être tellement gentil. Merci à Xiao pour les discussions et les conseils qu'il m'a toujours donné. Merci à Insa, et Gang pour leur sympathie. Merci à Daad et Chantal pour tous les moments passés ensemble. C'est super à la fin d'une thèse de savoir que j'ai trouvé des amis à vie... Dans les sciences le chemin est plus important que le but, les sciences n'ont pas de fin.

## ***Remerciements***

Je remercie également mes amis du groupe « COR » : Chantal, Eddy, Tony, Elise, Kathy, Joanna, Paul...

Je n'en serais sûrement pas arrivée là sans le soutien et l'encouragement inconditionnels de ma famille. Son soutien constant et sa confiance ont été pour moi d'un grand réconfort. Je remercie du fond de mon cœur et j'embrasse bien fort : ma mère Nelly, mon père Saïd et mon frère Georges.

On se demande parfois si la vie a un sens et puis on rencontre quelqu'un qui donne un sens à la vie. Je ne pourrais clore ces remerciements sans souligner le grand soutien et la patience de mon cher Tony. Tu étais pour moi ce « quelqu'un ». A toi je dédie ce travail.

# Tables des Matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction .....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>Chapitre 1 : Contexte et état de l'art .....</b>  | <b>15</b> |
| <b>1.1. Les « nano » : Small is beautiful.....</b>   | <b>15</b> |
| <b>1.2. Réalisation de nanostructures : Synthèses et limites .....</b>   | <b>17</b> |
| 1.2.1. « Top-down » : voie physique.....   | 18        |
| 1.2.2. « Bottom-up » : voie chimique .....   | 19        |
| <b>1.3. La silice colloïdale.....</b>  | <b>20</b> |
| 1.3.1. Définitions et propriétés.....  | 20        |
| 1.3.2. Différentes voies de synthèse de la silice colloïdale .....   | 23        |
| 1.3.3. Les nanoparticules de silice multifonctionnelles .....  | 27        |
| 1.3.3.1. Structures solides : core-shell, multicore-shell, sesame-ball .....   | 28        |
| 1.3.3.2. Structures à cavité : hollow et yolk-shell .....  | 31        |
| 1.3.3.3. Propriétés et applications .....  | 32        |
| <b>1.4. Aspect fondamental de la luminescence des lanthanides .....</b>  | <b>36</b> |
| 1.4.1. Les terres rares .....  | 36        |
| 1.4.1.1. Configuration électronique.....   | 37        |
| 1.4.1.2. Contraction lanthanidique .....   | 38        |
| 1.4.1.3. Chimie de coordination .....  | 39        |
| 1.4.2. Propriétés optiques des lanthanides .....   | 40        |
| 1.4.2.1. Généralités sur la luminescence .....   | 40        |
| 1.4.2.2. Rendement quantique et temps de vie .....   | 41        |
| 1.4.2.3. Mécanismes de transfert: modèles de Dexter et Förster .....   | 41        |
| 1.4.3. Propriétés spectroscopiques .....   | 42        |
| 1.4.4. Voies d'augmentation de la luminescence des lanthanides .....   | 44        |
| 1.4.4.1. Définitions des polymères de coordination à base de terres rares .....  | 44        |
| 1.4.4.2. Effet antenne .....   | 45        |
| 1.4.4.3. Désexcitation intermétallique : Transfert Tb-Eu.....  | 46        |
| <b>1.5. Conclusion.....</b>  | <b>47</b> |
| <b><u>Partie 1 :</u> Nanoparticules de silice multifonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition, de nanocristaux magnétiques et nanocristaux plasmoniques.....</b> | <b>53</b> |
| <b>Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mo<sub>6</sub>@SiO<sub>2</sub> .....</b>                      | <b>55</b> |
| <b>2.1. Les clusters d'éléments de transition .....</b>  | <b>55</b> |
| 2.1.1. Description.....  | 55        |
| 2.1.2. Synthèse du composé à cluster Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> .....  | 57        |
| 2.1.3. Propriétés des composés à base de Mo <sub>6</sub> .....   | 57        |
| 2.1.3.1. Propriétés magnétiques .....  | 57        |
| 2.1.3.2. Propriétés optiques .....   | 58        |
| <b>2.2. Les nanocristaux magnétiques .....</b>   | <b>61</b> |
| 2.2.1. Généralités .....   | 61        |
| 2.2.2. « Sun's method » pour synthétiser les colloïdes $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 62        |
| 2.2.3. Protection et Stabilisation des nanocristaux magnétiques .....  | 65        |
| <b>2.3. Nanoparticules de silice multifonctionnelles synthétisées par microémulsion eau-dans-l'huile.....</b>  | <b>65</b> |
| 2.3.1. La microémulsion eau-dans-l'huile .....   | 66        |
| 2.3.1.1. Définitions et avantages de la microémulsion eau-dans-l'huile .....   | 66        |

|   |   |            |
|---|---|------------|
| 2.3.1.2.  | Préparation des nanoparticules .....  | 67         |
| 2.3.1.3.  | Choix des constituants de la microémulsion .....  | 69         |
| 2.3.1.4.  | La silice via la méthode de microémulsion .....   | 70         |
| 2.3.2.  | Nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ synthétisées par microémulsion .....                   | 71         |
| 2.3.2.1.  | Diagramme ternaire : phase aqueuse/heptane/Brij®30 .....  | 71         |
| 2.3.2.2.  | Mode opératoire .....   | 72         |
| 2.3.3.  | Caractérisations des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ .....                             | 76         |
| 2.3.3.1.  | Propriétés structurales .....   | 77         |
| 2.3.3.2.  | Propriétés optiques .....   | 80         |
| 2.3.3.2.1.  | Absorption des MLPs en fonction de la taille du cœur magnétique .....   | 80         |
| 2.3.3.2.2.  | Spectre d'émission avec et sans cœurs magnétiques .....   | 81         |
| 2.3.3.2.3.  | Temps de vie de la photoluminescence des NPs.....   | 83         |
| 2.3.3.3.  | Propriétés magnétiques .....  | 85         |
| 2.4.  | Conclusions du chapitre.....  | 87         |
| <b>Chapitre 3 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules <math>\text{Au-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2</math>, <math>\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2\text{@Au}</math> et <math>\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@Au}</math> .....</b> |   | <b>93</b>  |
| 3.1.  | Les nanocristaux d'or.....  | 93         |
| 3.1.1.  | Généralités .....   | 93         |
| 3.1.2.  | Synthèse des nanocristaux d'or.....   | 94         |
| 3.2.  | Nanoparticules d' $\text{Au-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ .....  | 96         |
| 3.2.1.  | Protocole expérimental .....  | 96         |
| 3.2.2.  | Synthèse et caractérisations structurales des nanoparticules d' $\text{Au @SiO}_2$ .....  | 99         |
| 3.2.3.  | Synthèse et caractérisations structurales des nanoparticules d' $\text{Au-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ .....                              | 104        |
| 3.2.4.  | Propriétés optiques des nanoparticules d' $\text{Au-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ .....  | 108        |
| 3.2.4.1.  | Absorption des NPs d' $\text{Au-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ .....  | 108        |
| 3.2.4.2.  | Spectre d'émission .....  | 109        |
| 3.3.  | Nanoparticules de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2\text{@Au}$ .....   | 111        |
| 3.3.1.  | Protocole expérimental .....  | 111        |
| 3.3.2.  | Caractérisation des NPs de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2\text{@Au}$ obtenues par réduction avec du $\text{NaBH}_4$ .....             | 112        |
| 3.3.2.1.  | Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules.....   | 112        |
| 3.3.2.2.  | Absorption UV-visible .....   | 113        |
| 3.3.3.  | Caractérisation des NPs de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2\text{@Au}$ obtenues par réduction sous excitation UV .....                  | 115        |
| 3.3.3.1.  | Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules.....   | 115        |
| 3.3.3.2.  | Absorption UV-visible .....   | 117        |
| 3.4.  | Vers les NPs hybrides magnétiques et plasmoniques $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@Au}$ ..... | 117        |
| 3.5.  | Conclusions du chapitre.....  | 120        |
| <b>Chapitre 4 : Etudes de la toxicité et applications des NPs fonctionnalisées.....</b>   |   | <b>125</b> |
| 4.1.  | Etudes de la toxicité.....  | 125        |
| 4.1.1.  | Introduction à la nanotoxicité .....  | 125        |
| 4.1.2.  | Mode opératoire .....   | 126        |
| 4.1.3.  | Cytotoxicité des NPs $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ , $\text{Au-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ et $\text{SiO}_2$ ..... | 127        |
| 4.1.3.1.  | Evolution la cytotoxicité en fonction du temps et de la dose utilisée dans des modèles de culture cellulaire en 2D .....                                  | 127        |
| 4.1.3.2.  | Cytotoxicité dans le modèle 3D .....  | 129        |
| 4.1.3.3.  | Absence de cytotoxicité des clusters avec et sans or pour 2 lignées cellulaires sur 3 .....   | 130        |
| 4.1.3.4.  | Comparaison de la viabilité cellulaire du modèle 3D par rapport aux modèles 2D .....  | 131        |
| 4.1.3.5.  | Cytotoxicité en fonction de la lignée cellulaire .....  | 132        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.1.3.6. Effets des nanoparticules d'or .....   | 132        |
| 4.1.4. Conclusions sur la partie toxicité .....   | 133        |
| <b>4.2. Microscopie de fluorescence en temps retardé des NPs de <math>\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6@\text{SiO}_2</math></b>  | <b>134</b> |
| 4.2.1. Synthèse des NPs de Tf-conjugué CMIF@SiO <sub>2</sub> .....  | 134        |
| 4.2.2. Propriétés structurales .....  | 135        |
| 4.2.3. Propriétés optiques .....  | 136        |
| 4.2.4. Cultures et absorption cellulaires .....   | 137        |
| 4.2.5. Conclusions sur la partie fluorescence en temps retardé .....  | 139        |
| <b><u>Partie 2 : Une nouvelle voie de synthèse verte pour préparer des solutions de polymères de coordination à base de lanthanides nanométriques avec des propriétés de luminescences accordables.</u></b> ..... | <b>143</b> |
| <b>Chapitre 5 : Nanométrisation des poudres microcristallines de polymères de coordination à base de lanthanides hétéronucléaires.....</b>  | <b>145</b> |
| <b>5.1. Systèmes ions lanthanides/ligands.....</b>  | <b>146</b> |
| 5.1.1. Poudres poly-cristallines du système ions lanthanides $\text{Ln}^{3+}$ / ligand benzène-1,4-dicarboxylate bdc <sup>2-</sup> .....  | 146        |
| 5.1.1.1. Synthèses des produits de départ.....  | 146        |
| 5.1.1.2. Composés mononucléaires $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ .....   | 148        |
| 5.1.1.3. Composés hétéronucléaires $[\text{Ln}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .....   | 150        |
| 5.1.2. Poudres poly-cristallines du système ions lanthanides $\text{Ln}^{3+}$ / ligands 5-hydroxy-benzène-1,3-dicarboxylate hip <sup>2-</sup> .....   | 152        |
| 5.1.2.1. Synthèses des produits de départ.....  | 152        |
| 5.1.2.2. Description de la structure cristalline et des caractéristiques des composés .....   | 153        |
| <b>5.2. Nouvelle voie de synthèse verte de nano-polymère de coordination .....</b>  | <b>155</b> |
| 5.2.1. Principes de la chimie verte .....   | 155        |
| 5.2.2. Les polyols .....  | 156        |
| 5.2.2.1. Utilisation des polyols dans la nanométrisation .....  | 156        |
| 5.2.2.2. Non-toxicité du glycérol.....  | 158        |
| 5.2.3. Colloïdes luminescents à base de polymères de coordination .....   | 159        |
| 5.2.3.1. Nanométrisation du $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ avec le glycérol.....  | 159        |
| 5.2.3.2. Dilution du $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{Gly}$ dans l'éthanol et dans l'eau (1 : 1).....   | 163        |
| 5.2.3.3. Caractère général de cette nouvelle voie de synthèse.....  | 163        |
| 5.2.3.3.1. Changement du solvant : Nanométrisation du $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ avec l'éthylène glycol   | 163        |
| 5.2.3.3.2. Changement du polymère de coordination : Nanométrisation du $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}, (\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .....                                     | 164        |
| <b>5.3. Conclusions .....</b>   | <b>165</b> |
| <b>Chapitre 6 : Caractérisation des colloïdes de polymères de coordination à base de lanthanides .....</b>  | <b>169</b> |
| <b>6.1. Propriétés structurales des colloïdes de <math>[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}</math> .....</b>  | <b>169</b> |
| 6.1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....   | 169        |
| 6.1.2. Microscopie électronique à transmission des nano-polymères de coordination .....   | 170        |
| <b>6.2. Propriétés optiques des colloïdes de <math>[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}</math> .....</b>  | <b>171</b> |
| 6.2.1. Spectres d'absorption .....  | 171        |
| 6.2.2. Spectres d'excitation et d'émission.....   | 173        |
| 6.2.3. Mesures colorimétriques .....  | 175        |



|  |            |
|--|------------|
| 6.2.4. Mesures de luminance.....   | 177        |
| <b>6.3. Contrôle de la taille des nanoparticules.....</b>  | <b>178</b> |
| 6.3.1. Evolution de la luminescence des colloïdes @GLY en fonction du temps .....                                    | 179        |
| 6.3.2. Evolution de la luminescence des colloïdes @GLY avec une dilution ½ dans l'éthanol en fonction du temps ..... | 181        |
| 6.3.3. Evolution de la luminescence des colloïdes @GLY avec une dilution ½ dans l'eau en fonction du temps .....     | 182        |
| <b>6.4. Caractère général de notre voie de synthèse .....</b>  | <b>183</b> |
| 6.4.1. Changement du solvant.....  | 184        |
| 6.4.2. Evolution de la luminescence des colloïdes @EG avec une dilution ½ dans l'éthanol en fonction du temps .....  | 187        |
| 6.4.3. Changement du polymère de coordination .....  | 187        |
| <b>6.5. Conclusions du chapitre.....</b>   | <b>191</b> |
| <b>Conclusion générale et perspectives .....</b>   | <b>193</b> |
| <b>Annexes .....</b>   | <b>197</b> |
| <b>Annexe 1 : Techniques expérimentales .....</b>  | <b>199</b> |
| <b>Annexe 2 : Listes des abréviations .....</b>  | <b>206</b> |
| <b>Annexe 3 : Listes des publications .....</b>  | <b>209</b> |

## Introduction

L'intérêt pour les matériaux de taille nanométrique n'a cessé de croître ces vingt dernières années. Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers, utilisés notamment pour de nouvelles applications technologiques. En effet, les nanoparticules (NPs) possèdent des propriétés magnétiques, optiques, électroniques, catalytiques et biologiques uniques, très souvent différentes de celles du matériau massif ou de la molécule, liées à leur taille et à leur forme. Leur champ d'application est par conséquent très vaste.

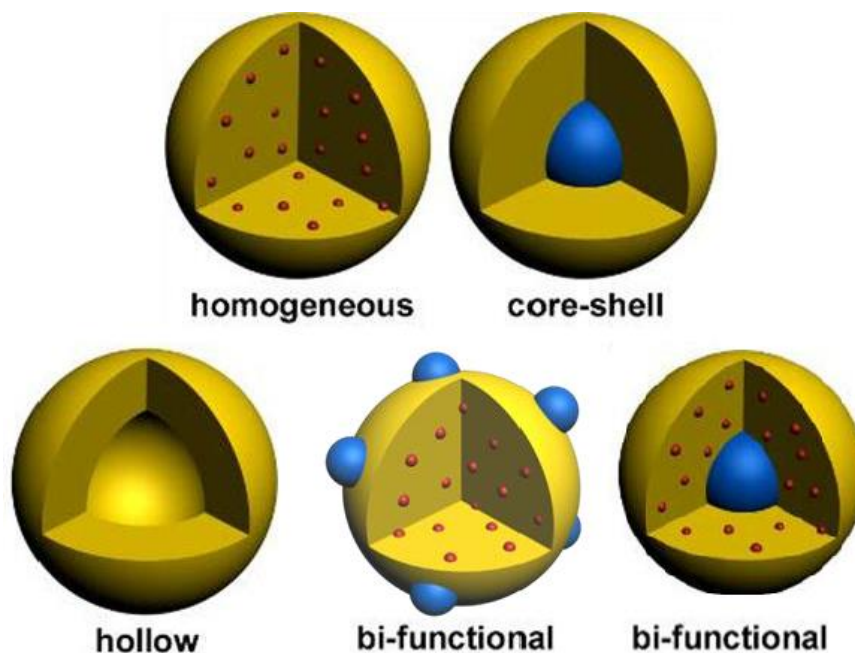
Cette thèse s'inscrit dans la thématique 2 de l'équipe CSM (Nanomatériaux, clusters moléculaires & complexes de lanthanides, couches minces). Elle vise principalement à utiliser des composés à clusters d'éléments de transition et des complexes de lanthanides comme briques moléculaires pour l'élaboration de nanoparticules luminescentes multifonctionnelles. Les applications potentielles concernent par exemple le marquage cellulaire dans le domaine des nanobiotechnologies, les technologies de l'éclairage ainsi que le marquage pour la lutte anti-contrefaçon. Afin d'essayer d'atteindre ces objectifs, les études effectuées durant cette thèse ont été décomposées en deux parties menées en parallèle : Dans la première partie, nous avons travaillé sur l'élaboration et la caractérisation de nanoparticules multifonctionnelles de silice à architectures complexes (figure I.1) contenant des composés à clusters de molybdène pouvant être associés à des nanocristaux de maghémite et/ou d'or. La deuxième a consisté à trouver les conditions expérimentales permettant de passer à l'état colloïdal des poudres micrométriques de polymères de coordination à base de terres rares. Une dernière étape, démarrée en fin de thèse et toujours en cours, a consisté à essayer de combiner ces polymères avec des composés à clusters de manière à couvrir un domaine d'émission le plus large possible, allant du vert jusqu'au proche infrarouge. Cette partie sera abordée dans les perspectives.

Ce manuscrit se divise en 6 chapitres et 3 annexes répartis sur 196 pages. Après quelques rappels et définitions sur les voies de synthèse de la silice colloïdale, le premier chapitre sera consacré à un état de l'art concernant les nanoparticules de silice multifonctionnelles et à un rappel sur les aspects fondamentaux des polymères de coordination à base de terres rares. Compte tenu de l'importance des travaux publiés sur les nanoparticules de silice depuis quelques décades, uniquement celles synthétisées par le procédé de la microémulsion « eau dans l'huile », que nous avons utilisé au cours de ce travail, ainsi que leurs principales applications seront présentées.

Les résultats reportés dans les chapitres 2, 3 et 4, concernent la première partie de cette thèse et s'inscrivent dans le cadre de l'ANR Blanc SIMI8 CLUSTOP (2011-2015) coordonnée par l'équipe CSM. L'objectif du projet CLUSTOP était l'élaboration de nouvelles nanoparticules de silice non toxiques, magnétiques et/ou luminescentes dans la région rouge-proche infrarouge (NIR), complété par l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et toxicologiques. L'enjeu du projet et donc de la thèse était de répondre à la demande croissante d'élaboration de nouveaux systèmes colloïdaux non toxiques, magnétiques et/ou luminescents dans la région NIR pour des applications en biotechnologie.

Le chapitre 2 décrira la co-encapsulation des nanocristaux magnétiques de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et des motifs à clusters d'éléments de transition  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ . L'association de deux entités distinctes qui possèdent indépendamment des propriétés magnétiques et luminescentes dans une seule nanoparticule  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mo}_6\text{X}_{14}\text{@SiO}_2$  présentent un grand intérêt dans le domaine des nanobiotechnologies et de la nanomédecine<sup>1, 2</sup>. En effet, ces nanoparticules hybrides bimodales sont particulièrement appropriées pour des applications de bioimagerie *in vitro* et/ou *in vivo* telles que l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et la microscopie à fluorescence pour le suivi des cellules et le diagnostic simultané. De plus, les clusters présentent un fort potentiel pour l'imagerie biomédicale et la thérapie photodynamique<sup>3</sup> de par leur luminescence dans le rouge et proche infrarouge (NIR) et la possibilité de générer des espèces réactives oxydantes. En effet, l'émission dans le NIR est une propriété nécessaire pour des applications en biotechnologie, car cette fenêtre correspond à l'absorption minimale des tissus. Cependant, l'élaboration de systèmes colloïdaux stables et multifonctionnels à la fois non toxiques<sup>4</sup> et résistants au vieillissement constitue actuellement un défi technologique. Une étude détaillée sur l'évolution des propriétés de luminescence et magnétiques en fonction de la taille du nanocristal magnétique sera discutée.

Dans le chapitre 3, nous démontrerons la possibilité de combiner des propriétés luminescentes et plasmoniques dans une seule nanoparticule  $\text{Au-Mo}_6\text{X}_{14}\text{@SiO}_2$  et  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}\text{@SiO}_2\text{@Au}$ . Ces nanoparticules peuvent être couplées à des techniques thérapeutiques pour des applications dites "théranostiques"<sup>5</sup>. De plus, nous avons étudié l'influence des nanocristaux d'or sur la luminescence des clusters d'éléments de transition. Finalement, toutes ces manipulations nous ont permis de franchir une étape supplémentaire et d'affiner la synthèse d'un système hybride  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mo}_6\text{X}_{14}\text{@SiO}_2\text{@Au}$ . La caractérisation de ce système original sera présentée en fin de chapitre 3<sup>6</sup>.



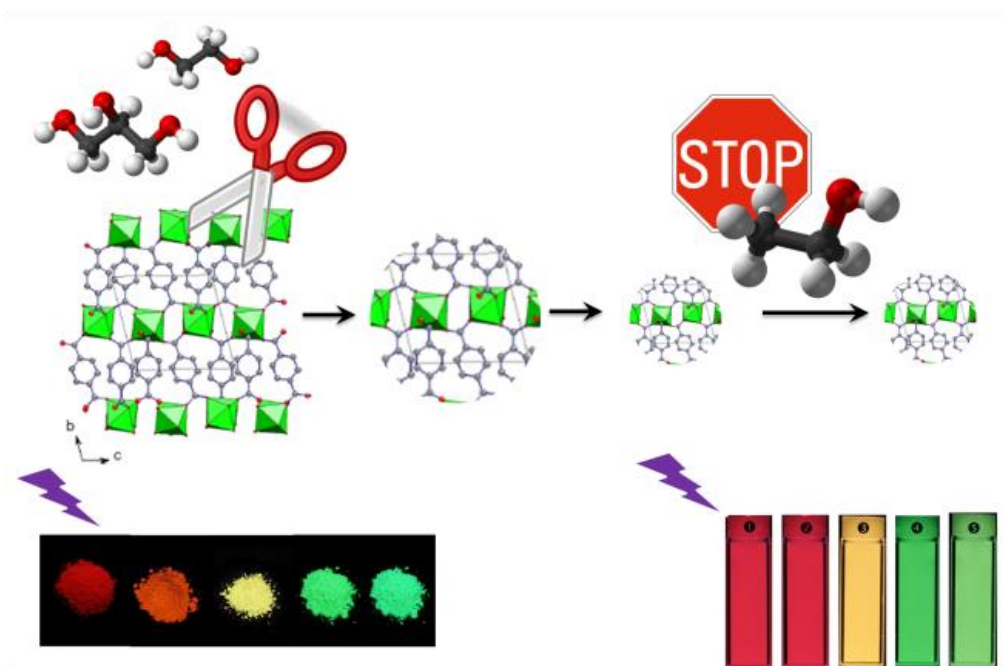
**Figure I.1** : Nanoparticules multifonctionnelles avec des architectures complexes<sup>7</sup>.

Le quatrième chapitre reportera l'évaluation de la cytotoxicité des NPs @SiO<sub>2</sub> contenant des clusters d'éléments de transition Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> avec ou sans nanocristaux plasmoniques d'or. Cette étude a été menée en collaboration avec les biologistes de l'équipe CSM. En parallèle, un partenariat avec l'entreprise Chromalys a permis de fonctionnaliser des NPs Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>@SiO<sub>2</sub> par de la transferrine. L'étude de l'endocytose de ces nanoparticules a été réalisée sur des cellules cancéreuses issues de la lignée de mélanome humain (SK-mel-28). Un suivi par microscopie de fluorescence en temps retardé et une quantification par ICP des nanoparticules incorporées seront présentés.

Dans la deuxième partie, les polymères de coordination à base de lanthanide font l'objet d'une grande attention<sup>8-11</sup> en raison de leurs topologies fascinantes qui couplées avec leurs applications potentielles dans la catalyse<sup>12-14</sup>, le stockage de gaz<sup>15</sup> et la luminescence<sup>13, 16-20</sup>, en font des matériaux intéressants. Dans nos travaux, le ligand téréphtalate a été sélectionné pour coordiner les ions de terres rares et obtenir en grande quantité des poudres micrométriques luminescentes de formule générale Ln<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>14</sup>. Le plus grand défi a été de trouver un solvant qui puisse nanométrer ces téréphtalates de lanthanides sans les dissocier afin de conserver aux solutions colloïdales transparentes, les propriétés de luminescence du composé massif.

Le cinquième chapitre va décrire en détail les étapes de nanométrisation des polymères de coordination à base de terres rares. Les polyols sont connus pour être des agents antiagglomérants et la mise en solution de nos systèmes a été rendue possible grâce à ces solvants peu conventionnels dans le domaine de la chimie de coordination. Le glycérol sera utilisé comme solvant de nanométrisation utilisant la voie « top-down » et répondant à la chimie verte.

Enfin, dans le chapitre 6, cette nouvelle voie de synthèse verte sera généralisée par le changement du solvant et de la famille des polymères de coordination. L'éthanol sera ensuite utilisé comme co-solvant pour contrôler la taille. Le glycérol et l'éthylène glycol se sont avérés être les solvants les plus efficaces pour nanométrer les poudres microcristallines et obtenir des solutions colloïdales stables. Ces solutions transparentes présentent une luminescence intense, avec très peu de produits, et ouvrent la voie au marquage des liquides techniques. Un suivi de la luminescence des polymères de coordination à base de terres rares ainsi que l'évolution de leurs tailles seront discutés au cours de ce chapitre (figure I.2).



**Figure I.2 :** Illustration du processus de nanométrisation des polymères de coordination à base de terres rares grâce aux polyols et contrôle de la taille en présence de l'éthanol.

## Références

1. A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, 2005, **26**, 3995-4021.
2. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset and E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**, 2161-2175.
3. L. Gao, M. A. Peay and T. G. Gray, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6240-6245.
4. T. Aubert, F. Cabello-Hurtado, M.-A. Esnault, C. Neaime, D. Lebret-Chauvel, S. Jeanne, P. Pellen, C. Roiland, L. Le Polles, N. Saito, K. Kimoto, H. Haneda, N. Ohashi, F. Grasset and S. Cordier, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 20154-20163.
5. J. F. Hainfeld, L. Lin, D. N. Slatkin, F. A. Dilmanian, T. M. Vadas and H. M. Smilowitz, *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 2014, **10**, 1609-1617.
6. N. Nerambourg, T. Aubert, C. Neaime, S. Cordier, M. Mortier, G. Patriarche and F. Grasset, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **424**, 132-140.
7. S. Cordier, F. Grasset, Y. Molard, M. Amela-Cortes, R. Boukherroub, S. Ravaine, M. Mortier, N. Ohashi, N. Saito and H. Haneda, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2015, **25**, 189-204.
8. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gerault, A. Deluzet and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 5399-5406.
9. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J.-C. Buenzli, F. Gumy, L. Catala, T. Mallah, N. Audebrand, Y. Gerault, K. Bernot and G. Calvez, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 3700-3708.
10. T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 1651-1657.
11. Z. Wang, Y. Yang, Y. Cui, Z. Wang and G. Qian, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **510**, L5-L8.
12. G. Ferey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, **43**, 6296-6301.
13. Y. Luo, G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, C. Daiguebonne and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 3705-3716.
14. O. M. Yaghi, G. M. Li and H. L. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703-706.
15. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1450-1459.
16. J.-C. G. Buenzli and S. V. Eliseeva, *Chemical Science*, 2013, **4**, 1939-1949.
17. Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian and B. Chen, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 3979-3982.
18. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 1126-1162.
19. J. Feng and H. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 387-410.
20. A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong and J. Li, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, **48**, 2334-2338.





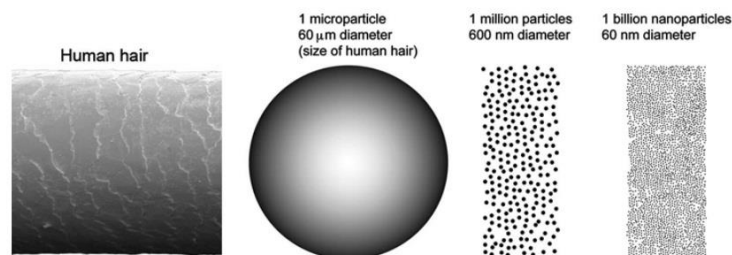
# Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

## 1.1. Les « nano » : *Small is beautiful*

Le 29 décembre 1959 à l'institut de technologie en Californie, Richard P. Feynman, Lauréat du prix Nobel, a donné une conférence lors de la réunion annuelle de l'« American Physical Society » qui est devenue l'une des conférences scientifiques classiques au 20<sup>ème</sup> siècle, intitulée « There's plenty of room at the bottom ». Il a présenté une vision technologique de l'extrême miniaturisation, plusieurs années avant que le mot "puce" fasse partie du lexique. Il a parlé du problème de la manipulation et du contrôle des choses à une petite échelle. Depuis, de nombreux chercheurs explorent le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, aux frontières de l'échelle atomique (un atome mesure environ 0,1 nm) ce qui en fait un sujet d'étude transdisciplinaire touchant à la fois la physique, la chimie et la biologie.

Cependant, la mise en place des nanosciences n'a pas toujours été simple. Par exemple, Donald M. Eigler, lui-même, à la conférence « Nanotechnology : Science at the atomic scale » organisée à Tokyo en janvier 1992, aurait déclaré "Je mets au défi que les nanotechnologies existent"<sup>1</sup>. Il aurait voulu suggérer qu'aucune technologie ne puisse provenir de la science fondamentale. Bien sûr, cela soulève la question de savoir quand la science devient technologie. Cependant, chaque discours à la conférence a donné la preuve concrète de notre capacité à observer et contrôler la matière à l'échelle atomique et moléculaire. Et ce qui a été démontré très clairement par les orateurs, allant des physiciens de l'état solide et ingénieurs électroniques aux chimistes organiciens et chimistes des matériaux, est que la science à l'échelle nanométrique était pleine de potentiel pour des exploitations pratiques<sup>1</sup>.

Le nanomètre est une unité métrique de longueur, et désigne  $10^{-9}$  m (Figure 1.1). Communément, le mot « nano » est également utilisé comme un adjectif pour décrire des objets, des systèmes ou des phénomènes ayant des caractéristiques liées à la structure à l'échelle nanométrique. Alors que « micro » signifie quelque chose qui est petit, « nano » souligne la granularité atomique qui produit des phénomènes uniques observés dans les nanosciences. La plupart des propriétés liées à un effet de taille, commencent à apparaître dans les systèmes plus petits que 1000 nm ou 1  $\mu$ m. Donc ce manuscrit, nous appellerons « nanocristaux » les particules cristallisées et « nanoparticules » les particules amorphes ou faites d'agrégats de nanocristaux, toutes ayant une dimension inférieure à 100 nm. Les particules de taille supérieures seront appelées des « microparticules ».



**Figure 1.1 :** Schémas illustrant une microparticule d'un diamètre de 60  $\mu\text{m}$  (à peu près la taille d'un cheveu humain) et le nombre des nanoparticules ayant un diamètre de 600 et 60 nm qui présente la même masse que cette microparticule<sup>2</sup>.

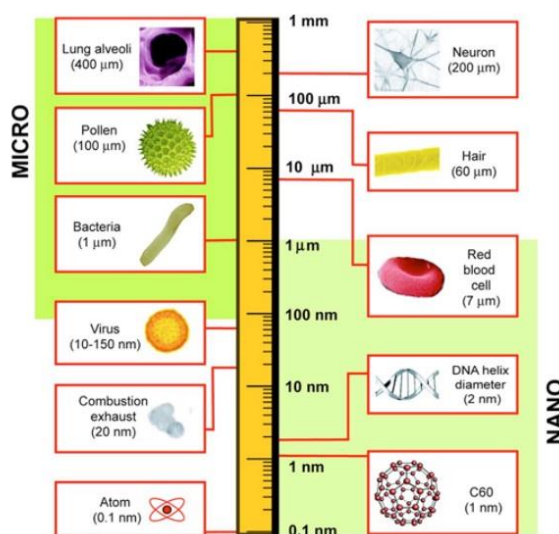
Dans le domaine des nanomètres, il apparait de nouveaux comportements physico-chimiques de la matière qui à ce niveau n'est constituée que d'agrégats d'atomes ou de molécules. De nouvelles propriétés magnétiques<sup>3, 4</sup>, catalytiques<sup>5, 6</sup>, optoélectroniques<sup>7, 8</sup>, et photovoltaïque<sup>9, 10</sup> originales sont couramment observées. Ces phénomènes sont généralement expliqués en se basant sur deux effets principaux : la diminution de la taille des entités en deçà de la grandeur caractéristique des phénomènes physiques impliqués<sup>1</sup> et l'augmentation du rapport surface/volume engendrant ainsi une augmentation de la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau<sup>11, 12</sup>. Ces propriétés dépendent alors de la taille, de la forme, de la structure et de l'environnement de cet objet nanométriques.

Nous entendons de plus en plus dans la littérature scientifique le mot « nano » attaché à plusieurs sous-domaines scientifiques qui étudient ces nouveaux phénomènes. Nous pouvons ainsi citer la nanobiotechnologie, la nanomédecine, la nanocatalyse ou encore la nanoélectronique. Par exemple, des nanoparticules magnétiques sont utilisées dans l'imagerie médicale et dans des techniques thérapeutiques, des nanoparticules d'oxyde de zinc ou de titane sont utilisées comme matériaux anti-UV en raison de leurs transparences optiques élevées dans le domaine du visible et de leurs capacités à absorber les rayons UV d'où leurs emplois dans les produits cosmétiques et dans les crèmes solaires. Une application directe des nanoparticules luminescentes est dans les LED (diode électroluminescente) et la bioimagerie. Nous pouvons mentionner aussi les nanoparticules d'oxyde de cérium intervenant comme catalyseur pour le nettoyage des filtres à particules des moteurs diesels et les films semi-conducteurs en silicium qui constituent les circuits intégrés. Les applications couvrent presque tous les domaines, car les propriétés sont elles-mêmes nombreuses, ce qui justifie l'étude approfondie de leurs propriétés fondamentales.

Un domaine lié au suffixe « nano » extrêmement important est la toxicité. Il donne lieu souvent à des débats enflammés. Chaque personne est exposée à des particules étrangères de taille nanométrique ; nous les inhalons à chaque respiration, et nous en consommons quotidiennement en utilisant des produits de grande consommation. D'une part, il existe des sources naturelles de nanoparticules telles que les tempêtes de poussière, les feux de forêt, les volcans, l'océan et l'évaporation de l'eau... D'autre part, on retrouve des nanomatériaux anthropiques tels que les nanoparticules provenant des échappements des moteurs thermiques, la fumée des cigarettes, les nanoparticules issues de la démolition de bâtiments, et bien évidemment les nanoparticules contenues dans les produits cosmétiques et autres milliers de

produits commercialisés inventoriés par le Woodrow Wilson Institute (Project on Emerging Nanotechnologies (PEN)). En effet, si la taille des nanomatériaux fait apparaître de nouvelles propriétés, elle peut aussi faire apparaître de nouveaux effets toxiques qui n'étaient jusqu'à présent pas connus<sup>13</sup>. Parmi les propriétés des nanomatériaux, celles qui sont suspectées d'être une source de nanotoxicité sont généralement : la taille et la forme des nano-objets, leur surface spécifique très importante, la possibilité de traverser des barrières naturelles, etc.

En général, la taille des nanomatériaux est comparable à celle des virus, de l'ADN et des protéines, tandis que les microparticules sont comparables à celles des cellules, des organites, et des structures physiologiques plus grandes (Figure 1.2). La taille d'un globule rouge est d'environ  $7\text{ }\mu\text{m}$  de large, un cheveu est de  $60\text{ }\mu\text{m}$ , tandis que les alvéoles pulmonaires sont à environ  $400\text{ }\mu\text{m}^2$ . Cette nanotoxicité peut se révéler très dangereuse pour la santé de l'homme et pour l'environnement et nous souffrons actuellement d'un manque de procédures pour l'évaluation du risque<sup>14</sup> même s'il existe plusieurs tentatives au niveau mondial. Par exemple le projet NHECD (Nano health-environment commented database) de l'Union Européenne, ou encore le projet DaNa financé par le ministère fédéral allemand de l'Éducation et de la Recherche (BMBF). En 2011, ce dernier s'est engagé pour le financement du projet DaNa afin de donner une vision générale de la nanotoxicité<sup>15</sup> ; une énorme masse de données sur les dangers potentiels des nano-objets sur la santé humaine et l'environnement a été mise au point par ce projet.



**Figure 1.2 :** Échelle de longueur logarithmique montrant la taille des nanomatériaux comparée à des composants biologiques et la définition des tailles «nano» et «micro»<sup>2</sup>.

## 1.2. Réalisation de nanostructures : Synthèses et limites

Depuis longtemps, il est connu que le diamant et le graphite sont des formes allotropiques différentes du carbone. Ils ont des structures et des caractéristiques de liaison différentes et donc des propriétés chimiques et physiques différentes. Cependant, on a toujours envie de croire que l'or est l'or, le platine est le platine et le CdS est le CdS, mais il faut commencer à s'adapter à l'idée que tout dépend de la taille de ces espèces. Un atome à la

surface d'un composé est différent d'un atome du même élément à l'intérieur de ce composé. Il existe essentiellement deux types d'effets dépendant de la taille : d'une part, ils sont liés à la fraction des atomes à la surface et d'autre part, aux effets quantiques<sup>12</sup>. Ainsi toute synthèse de nano-objets doit permettre de contrôler la taille de celui-ci, mais aussi de maîtriser son interface avec son environnement. Pour ce faire, il existe deux types d'approches. L'une est basée sur une vision descendante « top-down » et l'autre sur une vision ascendante « bottom-up ». La première consiste à partir d'un matériau massif et de réduire au fur et à mesure sa taille par ablation laser, lithographie, consolidation et densification, mécano-synthèse... L'autre, en revanche, part de l'atome et utilise la pyrolyse laser, les réactions en milieu solide, la chimie supramoléculaire et la chimie douce (coprécipitations, sol-gel, microémulsion..) pour synthétiser les différents édifices (Figure 1.3).

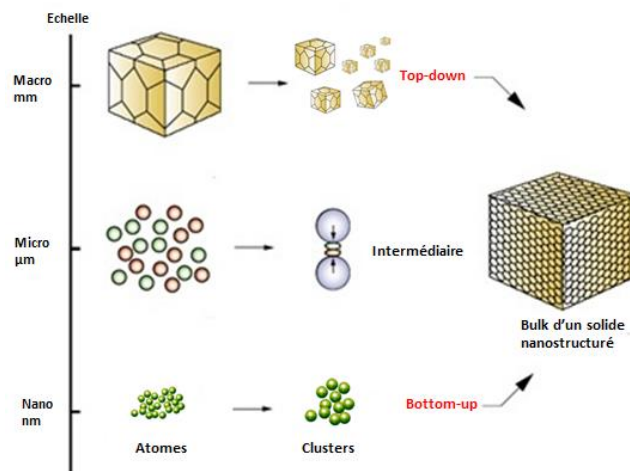


Figure 1.3 : Les 2 approches d'élaboration des nanomatériaux.

### 1.2.1. « Top-down » : voie physique

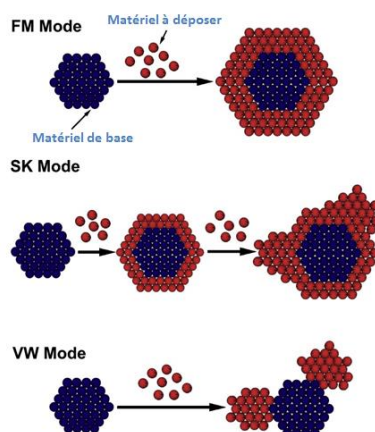
Dans l'approche top-down, allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues principalement de la microélectronique. Les structures, préalablement définies par lithographie, sont transférées dans le matériau voulu par des procédés de gravure, lift off ou dépôt électrolytique. La miniaturisation a d'abord conduit à des dimensions micrométriques et est descendue à des dimensions nanométriques. L'inconvénient majeur de cette approche est sa limite de résolution qui dépend des limites de résolution des techniques utilisées et de leur optimisation. Elle peut atteindre quelques dizaines de nanomètres dans le cas de la lithographie électronique associée à une gravure, mais elle empêche le contrôle de la rugosité de bord lors de l'élaboration de nanostructures et peut avoir des conséquences néfastes sur leurs propriétés. Il en résulte surtout que dans certains cas les nanostructures ne possèdent pas des propriétés identiques<sup>16</sup>.

D'autres techniques sont également utilisées pour fabriquer des objets à l'échelle nanométrique. Par exemple, pour synthétiser des nanodiamants, la partie carbone d'un mélange de TNT (trinitrotoluène) et d'hexogène dans un confinement d'eau se transforme sous l'action d'un pic de température (1500 °C) et sous vide en particules de diamant qui ont

une taille de 5 nm<sup>17</sup>. Un autre exemple consiste à fabriquer des microdisques avec des films minces d'oxyde de zinc (ZnO) en utilisant une approche top-down qui combine une lithographie par faisceau d'électrons et une gravure ionique réactive<sup>18</sup>.

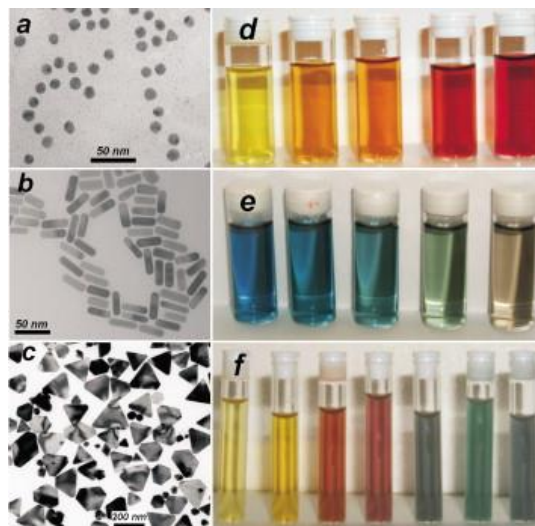
### 1.2.2. « Bottom-up » : voie chimique

Contrairement à l'approche top-down, l'approche bottom-up, partant du plus petit vers le plus grand, est généralement une voie chimique de synthèse de nanomatériaux. Elle étudie les propriétés physico-chimiques des entités élémentaires qui constituent les nano-objets et qui s'auto-organisent sur une surface ou dans un milieu donné. Lorsque les atomes d'un matériau sont déposés sur un substrat, la croissance peut s'effectuer suivant trois modes : une croissance bidimensionnelle (mode Frank van der Merwe FM), une croissance tridimensionnelle (mode Volmer-Weber VW), ou bien débiter par une croissance bidimensionnelle et se poursuivre en trois dimensions (mode Stranski-Krastanov SK) (Figure 1.4) ; ce modèle est surtout adapté pour les NPs de métal avec des interfaces bien définies. L'approche bottom-up exploite cette capacité qu'ont les atomes, sous certaines conditions, à se regrouper pour former des nanostructures.



**Figure 1.4 :** Illustrations schématiques des modes FM, VW, et SK montrant la prolifération d'un matériau secondaire sur une particule de base<sup>19</sup>.

Les atomes au sein d'une même molécule s'autoassemblent avec des interactions faibles telles que Van der Waals et hydrogène pour former des édifices complexes nanométriques. L'élaboration de ces nanomatériaux se fait surtout par la voie de la « chimie douce » telle que le procédé sol-gel, la coprécipitation, la microémulsion... Les avantages résident dans l'homogénéité chimique et le contrôle de toutes les étapes de croissance ; le contrôle de la taille et de la forme étant primordial, car les propriétés exceptionnelles à l'échelle nanométrique n'existent pas dans le matériel massif. Par exemple, les solutions colloïdales des nanocristaux d'or et d'argent donnent des couleurs variant du bleu au jaune ou au rouge dues à la résonance des plasmons de surface (Figure 1.5).



**Figure 1.5 :** Images MET de NPs d'or (a), de nanobâtonnets d'or (b) et de nanoprismes d'argent (c). Photographies des solutions colloïdales d'un mélange de NPs d'or et d'argent avec une concentration en or croissante (d), de bâtonnets d'or avec un aspect croissant (e) et de nanoprismes d'argent avec une taille latérale croissante (f)<sup>20</sup>.

## 1.3. La silice colloïdale

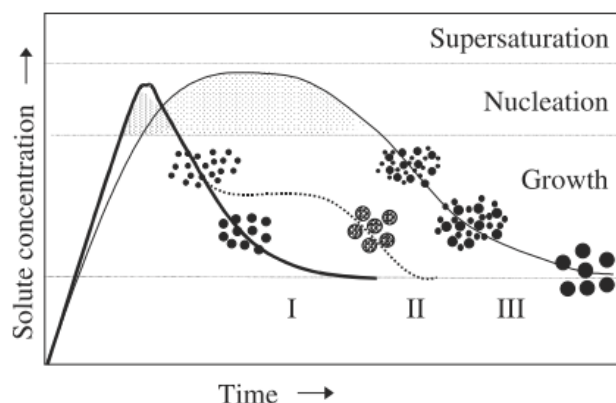
### 1.3.1. Définitions et propriétés

La silice ou dioxyde de silicium, de formule brute générale  $\text{SiO}_2$ , est l'un des matériaux les plus abondants de l'écorce terrestre. Elle existe à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, trydimite, cristoballite...), mais également à l'état amorphe. L'étymologie latine du mot silice vient de *silex*. Elle présente de nombreux avantages : tout d'abord, elle est chimiquement inerte et thermiquement stable ce qui en fait un support idéal pour les nanomatériaux. En second lieu, la silice a une grande stabilité colloïdale en raison de deux aspects : (i) elle possède une répulsion électrostatique, car sa surface est chargée négativement dans des conditions neutres ou alcalines en raison du faible point de charge nulle (pH 2-3) (ii) les interactions de Van der Waals sont inférieures à celles des autres oxydes métalliques<sup>21</sup>. Troisièmement, la silice est transparente à la lumière dans le domaine du visible et est diamagnétique ; en effet, elle n'absorbe pas la lumière ni n'interfère fortement avec les champs magnétiques ce qui permet de la combiner avec d'autres composés et d'observer leurs propriétés optiques et magnétiques. En quatrième lieu, la silice est non ou faiblement toxique, soluble dans l'eau, et biocompatible, ce qui la rend appropriée pour des applications biomédicales. La silice colloïdale, que nous allons étudier de plus près par la suite, est particulièrement intéressante. Il s'agit ici de silice à l'état de particules isolées, de morphologie généralement sphérique, qui sont caractérisées par leur taille inférieure à 100 nm. Un colloïde est en effet un objet qui peut être d'état ou de nature chimique variable (solide ou liquide, organique ou inorganique...) recouvrant conventionnellement la gamme de tailles comprises entre la dizaine de nanomètres et la dizaine de microns. A titre d'exemple, des gouttelettes d'huile en suspension dans l'eau ou de fines particules de poussières dans l'air sont généralement des objets colloïdaux.

L'origine du terme « colloïde » vient du grec κολλᾶ qui désignait une substance de type gélatineux et collant, la définition étant généralisée à des substances qui ne peuvent être dialysées, car elles sont constituées de particules qui ne peuvent pas traverser les membranes. L'état colloïdal est parfois considéré comme un état de la matière à part, les états conventionnels étant solides, liquides et gaz<sup>22</sup>. En pratique, nous considérons un colloïde comme monodisperse lorsque la dispersion en taille ne dépasse pas 10% de leur taille moyenne. C'est en fonction de cette taille que l'aspect varie. Elles apparaissent complètement transparentes dans le visible lorsque le diamètre des particules est inférieur à 50 nm et opaques lorsque le diamètre des particules est supérieur à 100 nm. Ces différences d'opacité sont dues au phénomène de diffusion de la lumière visible (gamme spectrale : 400 à 800 nm) par les particules. Lorsque la taille des particules est inférieure au  $1/10^{\text{ème}}$  de la longueur d'onde elles suivent la théorie de Rayleigh qui indique que l'intensité de la lumière diffusée varie avec la taille des particules à la puissance 6 et inversement à la longueur d'onde à la puissance 4. Lorsque la taille des particules est proche de la longueur d'onde, elles suivent alors la théorie de Mie qui indique que la diffusion dépend peu de la longueur d'onde et que la lumière diffusée présente une couleur similaire à la lumière incidente (blanche dans le cas de la lumière du jour)<sup>23</sup>.

Une des principales caractéristiques des colloïdes est leur stabilité en solution. Elle se caractérise de façon apparente par l'absence d'agrégation et de sédimentation instantanée. Cependant cette stabilité est plus cinétique que réellement thermodynamique. Elle dépendra en premier lieu, de la dimension des particules, qui doit être suffisamment faible de sorte que la précipitation due à des forces de gravitation peut être évitée, et en second lieu sur la charge et la chimie de surface, qui donne lieu à la fois aux encombrements stériques et aux répulsions coulombiennes<sup>24</sup>. Récemment, de nombreuses tentatives ont été faites pour développer des procédés et techniques qui donneraient des « colloïdes monodisperses » composés de nanoparticules dont la taille et la forme sont uniformes. Dans ces systèmes, l'ensemble uniforme des propriétés physico-chimiques reflète directement les propriétés de chaque particule constitutive. Les colloïdes monodisperses ont été exploités dans la recherche fondamentale comme des modèles dans l'évaluation quantitative des propriétés qui dépendent de la taille et la forme des particules<sup>25, 26</sup>. Une représentation schématique des différents mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer la formation de particules uniformes en solution est montrée dans la Figure 1.6.





**Figure 1.6 :** Différents modèles expliquant la formation de particules uniformes en taille. I. Modèle de La Mer (nucléation brève puis croissance uniforme par diffusion) II. Modèle d'Ocana (nucléation, croissance et agrégation de plusieurs germes). III. Modèle de Sugimoto (multiples nucléations et croissance par maturation d'Ostwald)<sup>27</sup>.

- La Mer *et al.* ont défini le modèle le plus simple. Durant la première phase, la concentration d'espèces dissoutes est inférieure à la concentration de sursaturation et aucun précipité ne se forme.

Au-delà de cette concentration, une phase de nucléation commence avec la formation de germes. En général, la vitesse de nucléation est plus rapide que la vitesse avec laquelle le soluté est généré ce qui entraîne une diminution de la concentration au-dessous du seuil de solubilité stoppant ainsi la nucléation.

La phase de nucléation est très courte et elle est suivie d'une troisième phase où il y a une croissance uniforme de ces germes par diffusion. Cette croissance ainsi que l'apparition de nouveaux germes dans la solution ( $S_{\text{critique}} \leq S$ ), entraînent irrémédiablement une diminution de la sursaturation puisque la vitesse de génération du précurseur est telle que  $V_{\text{génération}} < V_{\text{condensation}}$ . Lorsque la sursaturation revient au voisinage de  $S_{\text{critique}}$ , la nucléation ne peut plus avoir lieu. La croissance est alors le seul phénomène consommateur de molécules précurseurs. Cette dernière ne s'arrête qu'à partir du moment où la concentration en précurseur de la phase solide atteint la limite de solubilité de la phase solide à la température considérée<sup>28</sup>.

- Sugimoto *et al.* ont développé une théorie basée sur la maturation d'Ostwald qui consiste en une croissance par coalescence de petits germes instables ; il y a une disparition des plus petites particules et la formation de plus grosses. Le transport de la matière se fait par des équilibres de dissolution-reprécipitation dont la force motrice est la diminution de l'aire de l'interface liquide-solide. Nous aurons une augmentation de la taille des particules, mais la distribution en taille augmente d'une façon homogène<sup>29</sup>.

- Ocana *et al.* ont proposé un modèle combinant la nucléation et l'agrégation. Cette agrégation apparaît lorsque la charge électrostatique de surface est minimisée, c'est-à-dire lorsque la double couche est réduite, les particules sont libres de s'attirer et de s'agréger<sup>30</sup>.

### 1.3.2. Différentes voies de synthèse de la silice colloïdale

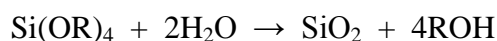
Les domaines d'utilisation de la silice colloïdale sont particulièrement nombreux et variés. Ils s'étendent du traitement des textiles au moulage de céramiques, la catalyse, l'électronique, les cosmétiques, en passant par l'industrie alimentaire, les biomatériaux composites dentaires et la clarification des vins. Dans ce dernier exemple, les particules de silice servent notamment à faire flocculer les protéines afin de faciliter leur élimination par centrifugation et conférer ainsi au vin une grande limpidité. Compte tenu des diverses applications dans lesquelles elle se retrouve impliquée, la silice colloïdale et ses procédés d'élaboration ont fait l'objet de nombreuses études depuis une cinquantaine d'années. Les silices colloïdales de synthèse les plus utilisées dans l'industrie sont de type amorphe. Nous pouvons distinguer trois types (i) la silice de précipitation, qui est obtenue par acidification d'une solution de silicates de sodium (ii) la silice colloïdale synthétisée par voie sol-gel et (iii) la silice sublimée (fumée de silice). Seul le procédé sol-gel sera présenté dans ce manuscrit.

#### - Le procédé sol-gel

Le terme sol-gel provient de l'abréviation « solution-gélification ». Il s'agit d'une forme de chimie douce, c'est-à-dire que les systèmes sont en général réalisés à température ambiante (ou proche) et sous pression atmosphérique. Les alkoxydes métalliques sont très souvent utilisés comme précurseurs et ont pour formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un atome métallique et OR un groupe alkoxy. La réaction se fait en deux étapes. D'abord, l'hydrolyse totale ou partielle des groupes alkoxy M-OR en groupes hydroxyl M-OH puis la polycondensation des groupes M-OH entre eux pour former des oligomères puis des macrochaines. On se retrouve alors soit avec des liaisons chimiques M-O-M (pont oxo) soit des pseudo-complexes  $M-(OH)_2-M$  (pont hydroxo) où les doublets des atomes d'oxygène pontent partiellement un atome de métal adjacent.



D'où la réaction globale qui peut s'écrire de la façon suivante :



Les précurseurs de silice de type alkoxydes sont très peu réactifs par rapport à leurs homologues comme  $Ti(OR)_4$  ou  $Zr(OR)_4$ . Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur qui peut être un acide ou une base, mais les mécanismes réactionnels sont alors très différents. En milieu acide, la réaction d'hydrolyse est accélérée et favorise la formation d'espèces protonées. Lors de la condensation, la substitution nucléophile s'opère préférentiellement sur les espèces les plus basiques, c'est-à-dire les moins substituées, ce qui conduit à des oligomères puis des chaînes polymères faiblement ramifiées et un gel de polymère en fin de réaction (Figure 1.7). A l'inverse, la catalyse basique forme des intermédiaires déprotonés qui vont se condenser sur des espèces d'autant plus acides qu'elles ont perdu leurs groupements

OR ou OH. Les réseaux de polymères formés sont donc beaucoup plus ramifiés et denses et l'on récupère une suspension d'objets individuels de morphologie sphérique, chaque particule ayant suivi sa croissance indépendamment de ses voisins et sans direction privilégiée<sup>22</sup>. Comme nous allons voir ci-dessous, ce procédé sol-gel peut être mis en place soit en milieu homogène (procédé « Stöber ») soit hétérogène (procédé « microémulsion »).

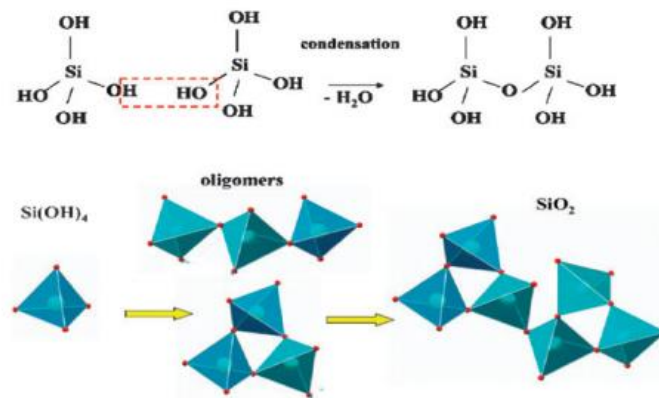


Figure 1.7 : Formation de silice par condensation d'acide silicique<sup>31</sup>.

### - Le procédé Stöber

En 1968, Stöber, Fink et Bohn ont mis au point un protocole de synthèse, en milieu homogène hydroalcoolique, de silice colloïdale qui est à présent connu sous le nom de « procédé Stöber »<sup>32</sup>. Il consiste à synthétiser des nanoparticules de silice à partir des réactifs suivants : tétraéthylorthosilicate ou tétraéthoxysilane (TEOS), eau, ammoniacque et alcool. La synthèse est basée sur l'hydrolyse et la condensation du TEOS dans l'éthanol en présence d'eau et d'ammoniacque, ce dernier jouant le rôle de catalyseur (Figure 1.8).

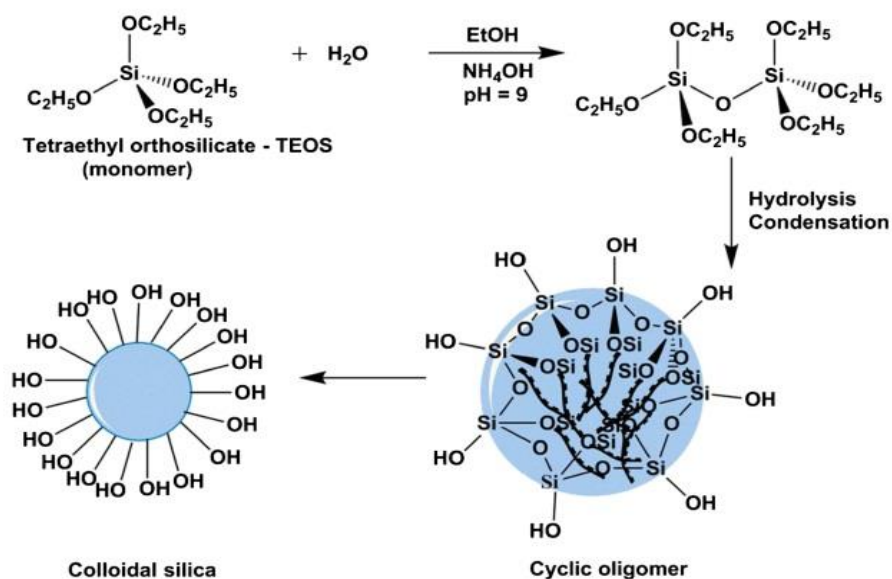


Figure 1.8 : Illustration schématique de la méthode Stöber<sup>33</sup>

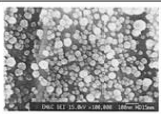
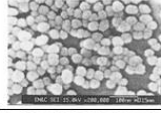
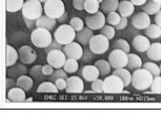
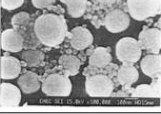
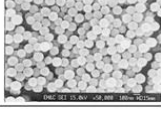
Cette synthèse est étudiée depuis par de nombreux chercheurs pour déterminer les effets des différents réactifs sur la taille, la cinétique, la monodispersité et la forme des particules.

En faisant varier les concentrations des réactifs, le solvant alcoolique ou encore le précurseur de silice, Stöber *et al.* ont réussi à synthétiser des particules monodisperses et de taille contrôlée dans la gamme 50-2000 nm.

La méthode de Stöber a conduit au développement d'une famille de méthodes dérivées connues sous le nom de "Stöber-modifié" utilisant le même principe de base pour la synthèse des nanoparticules de silice, mais avec modification des paramètres expérimentaux ([TEOS], [NH<sub>3</sub>], [H<sub>2</sub>O], longueur de chaîne de l'alcool, et température). Dans un autre type de variantes, Rao *et al.* ont mis au point une méthode de préparation de nanoparticules de silice basée sur l'addition séquentielle des réactifs (en traitant le mélange sous ultra-sons après chaque addition)<sup>34</sup>. Des méthodes dites "semibatch" et "batch" ont également été utilisées mettant en évidence la possibilité de contrôler la taille des particules en jouant sur le taux de diffusion des réactifs<sup>35-37</sup>.

Les paramètres régissant la formation des nanoparticules de silice sont nombreux et interdépendants, la littérature est riche en variations autour du procédé Stöber (Tableau 1.1), mais il est très difficile de synthétiser les résultats pour isoler l'influence exacte de ces paramètres, les expériences étant rarement comparables (notamment en termes de concentrations des réactifs) et les résultats parfois contradictoires.

**Tableau 1.1 :** Cliché MEB montrant la variation de la morphologie des billes de silice en faisant varier les différentes conditions expérimentales<sup>38</sup>.

|          | H <sub>2</sub> O/TEOS | Vitesse d'ajout (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) | NH <sub>3</sub> (mol.l <sup>-1</sup> ) | Température (°C) | Taille moyenne des particules (nm) | Image MEB   |
|----------|-----------------------|--|--|------------------|------------------------------------|---|
| <b>1</b> | <b>25</b>             | <b>0,6</b>   | <b>0,2</b>                             | <b>15</b>        | <b>70,4</b>                        |  |
| <b>2</b> | <b>25</b>             | <b>0,6</b>   | <b>1,0</b>                             | <b>70</b>        | <b>38,6</b>                        |  |
| <b>3</b> | <b>155</b>            | <b>0,6</b>   | <b>1,0</b>                             | <b>15</b>        | <b>236,4</b>                       |  |
| <b>4</b> | <b>155</b>            | <b>18</b>  | <b>1,0</b>                             | <b>70</b>        | <b>136,7</b>                       |  |
| <b>5</b> | <b>90</b>             | <b>9,3</b>   | <b>0,6</b>                             | <b>42,5</b>      | <b>123,0</b>                       |  |

Les constantes de vitesse des réactions d'hydrolyse-condensation sont très sensibles aux contraintes stériques liées aux précurseurs alcoxsilanes choisis.

Stöber *et al.* ont également comparé la taille et le temps de formation des particules obtenues avec différents alcoxyxilanes. Ils ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du tétraméthoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  au tétrapentoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$  augmente le temps de réaction (24 h au lieu d'une minute pour une condensation comparable) et la taille d'un facteur dix environ.

En ce qui concerne l'effet de la concentration en alcoxyxilane, les différents travaux qui proposent une étude de l'augmentation de la concentration en TEOS montrent généralement des sols hétérodispersés à cause de la seconde nucléation. Pour obtenir une dispersion homogène et des rendements élevés, une méthode dite « seed method » a été développée<sup>35</sup>. Zhang *et al.* ont démontré la possibilité de préparer des particules de silice de taille comprise entre 150 et 1200 nm<sup>39</sup> (Figure 1.9). Récemment, Watanabe *et al.* et Balamurugan ont préparé des particules monodisperses en se basant sur la « seed method »<sup>40, 41</sup>.

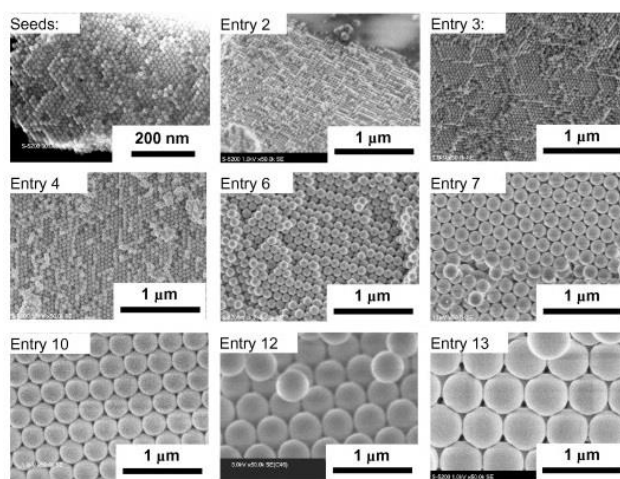
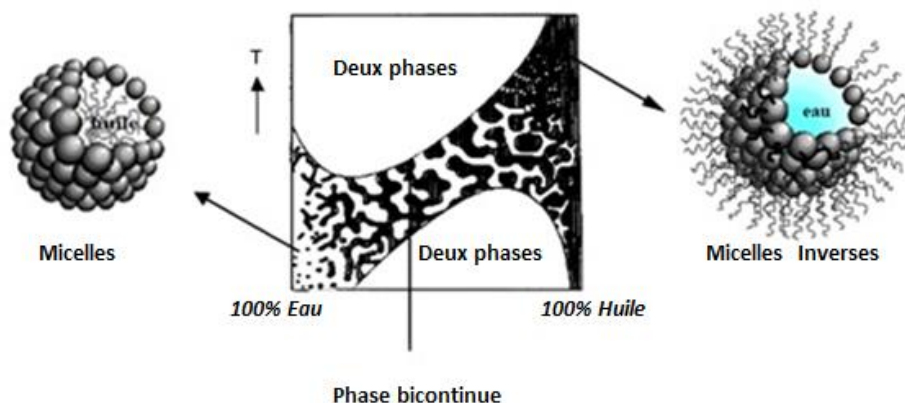


Figure 1.9 : Cliché FE-MEB de nanosphères de silice avec la « seed regrowth method »<sup>39</sup>.

#### - La microémulsion eau-dans-huile

Dénommé microémulsion par Schulman *et al.*<sup>42</sup>, ce type de mélange n'a été mis en évidence que lorsque Hoar et Schulman ont obtenu en 1943 une solution translucide en rajoutant progressivement un cotensioactif, l'hexanol, au mélange eau/tensioactif/huile turbide<sup>43</sup>. Ce système hétérogène est une solution optiquement isotrope et thermodynamiquement stable. A l'échelle macroscopique, une microémulsion ressemble à une solution homogène, mais à l'échelle moléculaire, elle semble être hétérogène. La structure interne d'une microémulsion, à une température donnée, est déterminée par le rapport de ses constituants. La structure se compose soit de gouttelettes homogènes nanosphérique ou d'une phase bicontinue. Dans la Figure 1.10, les différentes structures d'une microémulsion à une concentration donnée de tensioactif sont schématisées.



**Figure 1.10 :** La structure microscopique d'une microémulsion à une concentration donnée de tensioactif en fonction de la concentration et de la température de l'eau<sup>44</sup>.

A forte concentration en eau, la structure interne de la microémulsion se compose de gouttelettes d'huile dans une phase aqueuse continue (micelles). Avec l'augmentation de la concentration de l'huile, une phase bicontinue sans aucune forme clairement définie est formée. À forte concentration d'huile, la phase bicontinue est transformée en une structure de gouttelettes d'eau dans une phase continue d'huile (micelles inverses), également connue comme « eau dans l'huile » ou « W/O » microémulsion. La taille des gouttelettes varie de 10 à 100 nm en fonction du type d'agent tensioactif. Il convient de souligner que le système est fortement sensible à l'égard de la température, en particulier dans le cas des tensioactifs non ioniques. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 1.10, l'augmentation de la température va détruire les gouttelettes d'huile, tandis que les gouttelettes d'eau seront détruites par une diminution de la température. En dehors de la zone correspondante à la microémulsion, un système à deux phases existe. A notre connaissance, le premier article sur la synthèse de silice par microémulsion inverse est apparu en 1986<sup>45</sup>. En 1994, Chang *et al.* ont réussi à combiner des billes de silice avec des nanocristaux de CdS avec cette méthode<sup>46</sup>. Depuis, deux décennies ont déjà passé et de grands progrès ont été accomplis dans la préparation et les applications de nanocomposites à base de silice avec différentes structures en se basant sur la microémulsion inverse<sup>47-49</sup>. Ce procédé, étant celui qui a été privilégié au cours de cette thèse pour la synthèse des nanoparticules, sera plus longuement détaillé dans la suite de ce manuscrit.

### 1.3.3. Les nanoparticules de silice multifonctionnelles

La silice a été souvent utilisée pour encapsuler des nano-objets comme des nanocristaux d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>50</sup>, des nanocristaux de semi-conducteurs tels que le CdTe<sup>51, 52</sup> et aussi des nanocristaux métalliques en l'occurrence d'or et d'argent<sup>53-56</sup>. Ces deux dernières présentent des propriétés inhabituelles qui peuvent être exploitées dans le domaine de l'optique<sup>57</sup>, de l'électronique, de la catalyse ainsi que de la biologie<sup>58</sup>. Cependant certaines applications sont souvent freinées par des problèmes de stabilité chimique (oxydation) et des problèmes de dispersion. C'est pourquoi leur encapsulation dans une matrice de silice a été une voie exploitée, car en plus de conférer une meilleure stabilité aux nanocristaux métalliques, elle simplifie l'introduction en surface de groupements chimiques fonctionnels

qui vont permettre la connexion des nanoparticules à d'autres matériaux, objets ou macromolécules. Il existe différentes structures de nanocomposites à base de silice (notés généralement  $X@SiO_2$ ) obtenues dans des microémulsions inverses. Nous pouvons les séparer en deux sections : les structures solides et les structures à cavité. Les structures solides comprennent plusieurs architectures : core-shell (cœur-écorce), multicore-shell (multicœur-écorce), sesame-ball, structures entremêlées, et leurs combinaisons. De l'autre côté les structures à cavité peuvent être divisées en structures creuses et structures yolk-shell (hochet-écorce). Nous illustrons dans la suite les caractéristiques et les préparations de chaque structure séparément (Figure 1.11).



**Figure 1.11** : Exemples d'architectures basiques pour le développement de NPs de silice multifonctionnelles<sup>59</sup>.

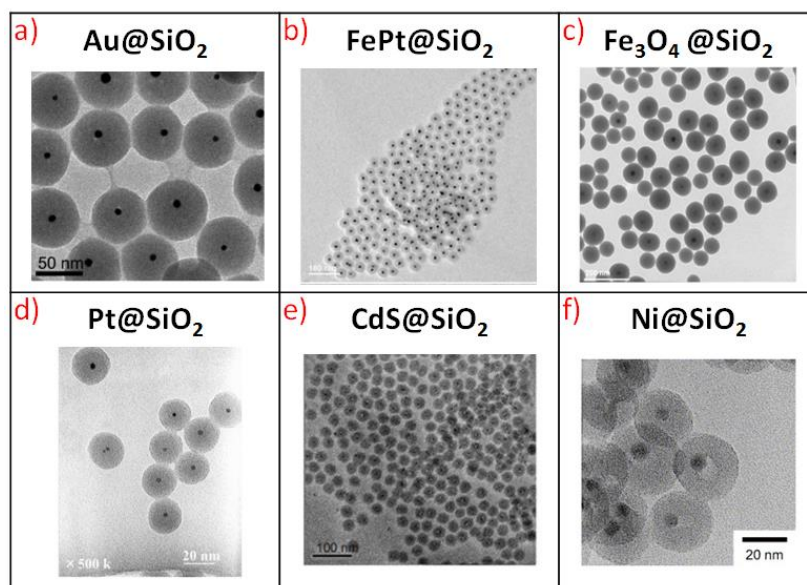
Bien que le procédé Stöber soit le plus répandu, car il est relativement simple à mettre en œuvre, le procédé de microémulsion s'avère quant à lui particulièrement efficace pour l'élaboration de nanoparticules de petite taille avec des architectures complexes. En effet, la microémulsion est dédiée à la synthèse de nanoparticules de 20 à 100 nm de diamètre alors que le procédé Stöber est plutôt dédié à la synthèse de nanoparticules multifonctionnelles de plus de 100 nm de diamètre. Le procédé de microémulsion est particulièrement bien reproductible alors que le procédé Stöber peut se montrer quant à lui relativement versatile. Ceci est principalement dû à la stabilité thermodynamique des microémulsions et au caractère confiné des nanoréacteurs que constituent les micelles inverses<sup>23</sup>.

### 1.3.3.1. Structures solides : core-shell, multicore-shell, sesame-ball

- **Core-shell**

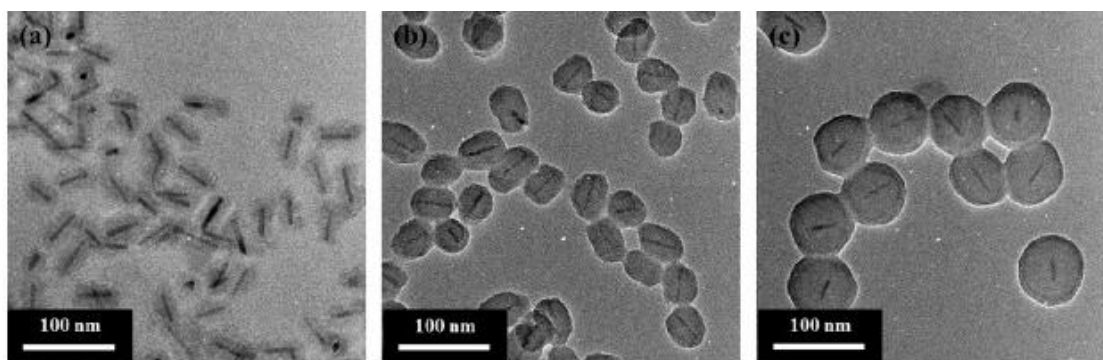
Une structure core-shell ou cœur-coquille se réfère à une structure ayant un composant constituant le cœur et un autre composant l'écorce. Habituellement, le cœur est un matériau fonctionnel actif, tandis que l'écorce est un matériau inerte et stable pour protéger le cœur des perturbations extérieures. La silice est une enveloppe idéale pour stabiliser le cœur. Guerrero-Martínez *et al.* ont rapporté la synthèse de nanocomposites core-shell à base de silice en 2010, en se basant sur les procédés de synthèse dans les microémulsions inverses selon que les noyaux sont présynthétisés ou synthétisés *in situ*<sup>48</sup>. Deux types de cœurs peuvent exister : cœurs hydrophiles et cœurs hydrophobes (Figure 1.12).





**Figure 1.12 :** Exemple de cliché MET de cœurs hydrophobes (a, b et c) et de cœurs hydrophiles (d, e et f) encapsulés dans des billes de silice<sup>55, 60-64</sup>.

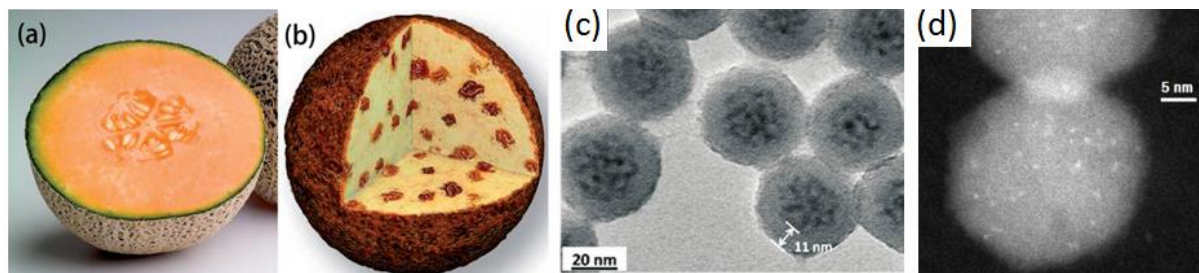
La présence des cœurs hydrophiles en phase aqueuse est souvent évidente ; Grasset *et al.* ont réussi à synthétiser du  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ <sup>65</sup> par exemple. Au contraire, il ne semble pas évident que des particules hydrophobes puissent également être encapsulées directement dans des billes de silice en microémulsion inverse. Cependant, Ying *et al.* ont constaté que du CdSe hydrophobe peut être encapsulé avec succès dans du  $\text{SiO}_2$ <sup>66</sup>. Ils ont expliqué ceci par le fait que d'une part les tensioactifs s'échangent avec les ligands hydrophobes et déplacent les cœurs hydrophobes dans la phase polaire et d'autre part par l'échange entre les TEOS hydrolysés (totalement ou partiellement) et les ligands hydrophobes<sup>55, 66</sup>. Donc, les deux types de cœur, hydrophile et hydrophobe, peuvent être encapsulés dans de la silice par ce procédé. La morphologie classique des composites issus de la microémulsion inverse est sphérique. Cependant, Kwon *et al.* ont obtenu des tiges de  $\text{CoO}@\text{SiO}_2$  par revêtement de nanorods de CoO dans la silice. Ce qui est particulièrement intéressant durant cette expérience, c'est qu'en augmentant l'épaisseur de l'écorce, la morphologie a changé progressivement de tiges à des sphères, et un effet « oeil de chat » unique a été observé (Figure 1.13). Ce phénomène pourrait être attribué au fait que les sphères ont une énergie de surface inférieure que d'autres formes.



**Figure 1.13 :** Cliché MET de  $\text{CoO}@\text{SiO}_2$  avec une épaisseur de l'écorce de (a) 11.7, (b) 20.1 et (c) 32.6 nm<sup>67</sup>.

- **Multicore-shell**

Cette appellation est due à la présence de plusieurs cœurs dans la matrice de silice. Basée sur la dispersion de ces cœurs, la structure « multicore-shell » peut être divisée en deux catégories : des graines d'un melon (si les cœurs sont concentrés au centre) ou un pain aux raisins (si les cœurs sont dispersés d'une façon homogène) (Figure 1.14 (a) et (b)). A noter que dans la catégorie « graines de melon », des propriétés peuvent se trouver affectées par la présence assez proche des nanocristaux entre eux telles que la résonance des plasmons de surface des NPs d'or<sup>68</sup>.



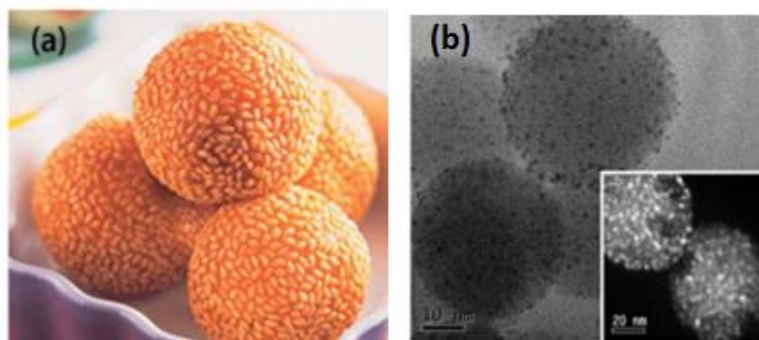
**Figure 1.14 :** (a) Graines de melon. (b) Pain au raisin<sup>69</sup>. (c) Cliché MET de PVP@ZnO@SiO<sub>2</sub> type graines de melon<sup>70</sup>. (d) HAADF-STEM de NPs de K<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>]@SiO<sub>2</sub><sup>71</sup> type pain aux raisins.

L'obtention de l'une ou l'autre de ces deux structures va dépendre en particulier de la charge des cœurs. Pour ceux chargés négativement, ils seront en interactions répulsives avec les précurseurs de silice, eux-mêmes chargés négativement. Yang *et al.* ont montré qu'en ajustant la longueur de Debye (la distance minimale pour avoir l'équilibre électrostatique et qui en dessous donne lieu à une répulsion) à l'aide de PDDA ou APTMS, l'une ou l'autre des structures multicore-shell peuvent être obtenue dans le système CdTe@SiO<sub>2</sub>. Lorsqu'il s'agit des cœurs qui sont électriquement neutres ou chargés positivement, où aucune répulsion électrostatique n'existe entre les cœurs et la matrice de silice, les choses deviennent beaucoup plus faciles. Il suffit d'augmenter la concentration des matériaux de base pour s'assurer qu'il y ait plus d'un noyau dans chaque goutte d'eau et ainsi d'obtenir la structure multicore-shell. Les cœurs positifs ont donc tendance à former une structure de pain aux raisins en raison de la répulsion électrostatique entre eux et de l'attraction électrostatique avec la silice. Les noyaux neutres ont tendance à former une structure des grains de melon ; par exemple, Wang *et al.* ont dispersé des nanoparticules neutres de PVP@ZnO dans les micelles inverses (Figure 1.14 (c)).

- **Sesame-ball**

Dans ce cas, les nanocristaux se trouvent à la surface de la matrice de silice. Wang *et al.* ont donné cette appellation de « sesame-ball »<sup>69</sup> (Figure 1.15 (a)). Pour obtenir cette structure, la silice doit être préalablement synthétisée puis les nanocristaux sont rajoutés ou créés après. De tels composés sont potentiellement très intéressants pour leurs propriétés catalytiques. Cependant la présence des NPs à la surface peut avoir des avantages aussi bien que des inconvénients ; par exemple la présence des clusters d'éléments de transition à la surface entraîne une perte de sa luminescence à cause de l'oxygène de l'air, mais en même temps ces clusters seront capables de synthétiser de l'oxygène singulet, une espèce oxydante

et stressante pour les cellules cancéreuses. Un autre exemple de la morphologie « sesame-ball » a été donné par Sharama *et al.*<sup>72</sup> ; ils ont obtenu la dispersion de NPs d'Au de diamètres de 1 à 5 nm à la surface de nanobilles de silice, formées par la co-condensation de TEOS et d'aminopropyltriethoxysilane (APTS), en réduisant du  $\text{HAuCl}_4$  par de l'hydrazine (Figure 1.15 (b)).



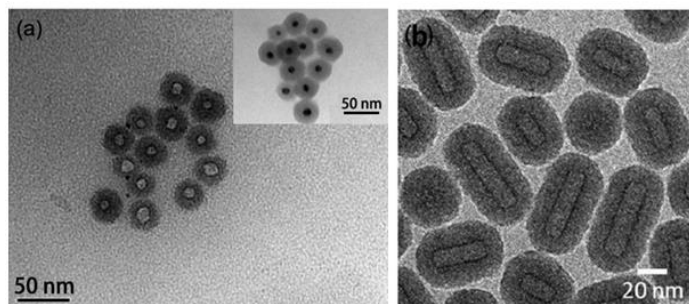
**Figure 1.15 :** (a) boules de sésame. (b) Cliché MET des billes de  $\text{SiO}_2@\text{Au}$  synthétisées par microémulsion inverse<sup>72</sup>.

### 1.3.3.2. Structures à cavité : hollow et yolk-shell

Les structures à cavité gagnent de plus en plus d'attention en raison de leurs caractéristiques uniques et de leurs larges domaines d'applications. Les cavités peuvent être utilisées pour encapsuler et contrôler la libération de matériaux fonctionnels (médicaments, cosmétiques, ADN, etc.), pour ajuster l'indice de réfraction, diminuer la densité, améliorer la stabilité au cours de la variation de volume etc<sup>73</sup>. Durant cette thèse nous nous sommes uniquement intéressés aux structures solides, ce qui explique que les différentes structures cavitaires soient exposées brièvement.

- **Hollow**

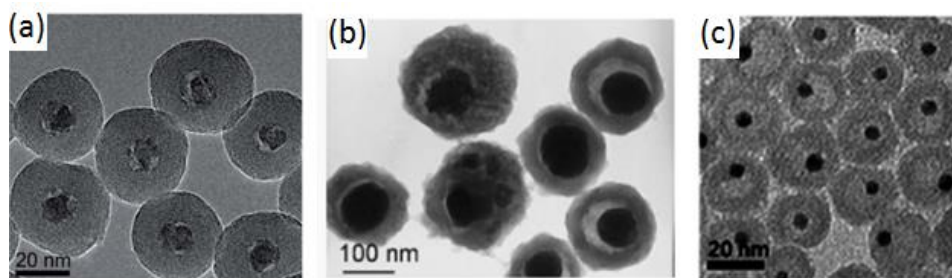
Il est bien connu que le précurseur de silice, le TEOS est hydrophobe. Pourtant, durant son hydrolyse, il devient de plus en plus hydrophile et il est progressivement transféré dans la phase aqueuse de la microémulsion inverse. Pour obtenir des structures creuses, il faut une barrière pour empêcher le TEOS hydrolysé d'entrer au cœur des gouttelettes d'eau. Pour cela, nous utilisons généralement un gabarit ou « template ». Un template peut être une boule solide, une bulle, une interface eau/huile/eau (w/o/w), etc... Dans le procédé utilisant un template rigide ; une structure core-shell sera formée en premier lieu ensuite le cœur est retiré sélectivement par dissolution<sup>74</sup> ou calcination donnant lieu à une structure creuse (Figure 1.16 (a)). Par contre dans les procédés de bulle et d'interface eau/huile/eau, il s'agit de la classe des templates « doux ». La Figure 1.16 (b) montre des structures creuses faites par Dahlberg et Schwank de  $\text{Ni}@\text{SiO}_2$  et ils ont également prouvé la possibilité d'avoir des morphologies anisotropes<sup>75</sup>. La littérature est riche de nombreux exemples de silice creuse synthétisée par le principe des micelles inverses<sup>76-80</sup>.



**Figure 1.16 :** (a) Cliché MET de billes de silice creuses  $\text{SiO}_2\text{-FITC}$  avant et après la gravure du  $\text{Ag@SiO}_2\text{-FITC}$ <sup>79</sup>. (b) Cliché MET de structures creuses de  $\text{Ni@SiO}_2$  avec un temps de vieillissement de 1,5 h avant l'ajout du TEOS<sup>75</sup>.

### • Yolk-shell

Le modèle « yolk-shell », également connu sous le type de hochet, se réfère à ceux ayant des structures à cavité avec un cœur solide et un espace interstitiel entre le cœur et l'écorce. Dans l'ensemble, la synthèse de structures nommées yolk-shell par le procédé de microémulsion inverse peut être attribuée à trois stratégies: gravure du cœur, gravure de l'écorce, et le rétrécissement du cœur. Toutes sont basées sur des structures core-shell. Par exemple, Ying *et al.* ont préparé du  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ , ensuite ils ont gravé le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec de l'acide chlorhydrique (20%) et ils ont obtenu une structure yolk-shell<sup>50</sup>; la taille du cœur pouvant être contrôlée en variant la concentration du HCl et le temps de gravure (Figure 1.17 (a)). D'autre part, cette structure va consister à graver l'écorce (Figure 1.17 (b)), Mou *et al.* ont synthétisé des structures creuses de silice ensuite ils ont encapsulé du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à l'intérieur<sup>81</sup>. Une dernière manière de synthétiser les yolk-shell consiste à rétrécir le cœur. Yang *et al.* ont utilisé des cœurs de  $\text{Cd}^{2+}$ , TGA,  $\text{SiO}_2$  et CdTe en gel; durant le processus de solidification, il y aura un rétrécissement de ce gel et ainsi une telle structure peut être obtenue<sup>82</sup> (Figure 1.17 (c)).



**Figure 1.17 :** Cliché MET de structure yolk-shell de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  en a)<sup>50</sup>,  $\text{Au@SiO}_2$  en b)<sup>83</sup> et  $\text{CdTe@SiO}_2$  en c)<sup>82</sup>.

### 1.3.3.3. Propriétés et applications

L'utilisation de nanoparticules fonctionnelles est un domaine en pleine expansion. Les nanoparticules de silice constituent une catégorie particulièrement intéressante, principalement du fait de la biocompatibilité de ce matériau, de sa transparence de l'UV au proche infrarouge et de sa grande stabilité physico-chimique. De plus, comme cela a déjà été mentionné, la surface de la silice est facilement fonctionnalisable, ce qui est généralement une étape indispensable pour les applications en biotechnologie. Enfin, la synthèse par microémulsion inverse permet de contrôler efficacement la taille des nanoparticules de silice et d'obtenir des NPs de taille inférieure à 50 nm, une propriété importante en biotechnologie



pour des applications *in vivo*<sup>84, 85</sup>. Ci-dessous, nous allons exposer quelques propriétés principales des NPs fonctionnalisées et les applications que s'en déduisent.

#### - Résonance localisée des plasmons de surface

Il s'agit d'un phénomène physique propre aux nanostructures métalliques telles que Au, Ag, Cu, etc., dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Il peut donc s'agir de nanosphères, nanobâtonnets, ou encore de nanoprismes, mais aussi de films de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette résonance est une oscillation cohérente des électrons de surface excités par la lumière. C'est une onde à caractère évanescent, son amplitude décroît exponentiellement avec la distance par rapport à l'interface. La résonance se produit lorsque la fréquence de vibration des électrons correspond à celle de la lumière incidente. Lorsque cette résonance se produit, l'énergie de la lumière incidente est transférée dans les nanomatériaux, ce qui entraîne une augmentation du coefficient d'extinction correspondant à la longueur d'onde<sup>69</sup>. Cette résonance localisée des plasmons de surface présente une application directe comme capteur. Par exemple, des clusters d'argent intégrés dans de la silice poreuse, montrant une résonance localisée importante et sensible aux deux explosifs nitroaromatiques et nitroaliphatiques, sont préparés par le procédé de microémulsion inverse. La performance de cet hybride est due à la combinaison de l'accumulation d'explosifs nitrés dans la silice poreuse et de l'interaction des groupements d'argent avec ces explosifs nitrés. Il en résulte une détection très sensible et sélective des explosifs nitrés par les changements de l'intensité de l'extinction de la résonance localisée des plasmons de surface des clusters d'argent incorporés dans la matrice de silice<sup>86</sup>.

#### - Absorption des rayons UV

Une partie de la population est de plus en plus exposée au rayonnement UV du soleil, ce qui peut entraîner des endommagements de sa peau d'où la nécessité de développer des produits cosmétiques ayant une forte capacité de protection. Comme déjà mentionné, des NPs de ZnO, de TiO<sub>2</sub> et de CeO<sub>2</sub> sont souvent utilisées comme matériaux anti-UV en raison de leur transparence optique élevée dans le domaine du visible et de leurs capacités à absorber les rayons UV. Cependant, quand ils sont utilisés dans le domaine des cosmétiques, la surface doit être parfois modifiée avec des matériaux « inertes », notamment les NPs de CeO<sub>2</sub> qui présentent des propriétés photocatalytiques et un indice de réfraction élevé ; il est possible par exemple de réduire ces deux facteurs simultanément en déposant une couche d'épaisseur contrôlée de silice à la surface de nanocristaux de CeO<sub>2</sub><sup>87</sup>. Par ailleurs, Wang *et al.*<sup>70</sup> ont synthétisé du ZnO@SiO<sub>2</sub> ; ils ont diminué avec succès leurs activités en photocatalyse ce qui permet leurs applications comme anti-UV durables, sûrs, et non réactifs dans les matières plastiques, les revêtements, et d'autres produits.

#### - Fluorescence

L'encapsulation d'un nombre important et varié de luminophores dans des nanoparticules de silice est une des activités les plus étudiées dans ce domaine. Tous les types connus de luminophores ont pu être encapsulés dans de la silice, ce qui en fait une matrice de choix.

\*Les « *quantum dots* » (QDs) qui sont des nanocristaux de matériaux semi-conducteurs (ZnS, CdSe, PbSe, etc.). Le confinement quantique des excitons du matériau entraîne l'apparition de niveaux d'énergie discrets. Il en résulte des propriétés de

luminescence avec des intensités très élevées et une couleur d'émission qui dépend directement de la taille des nanocristaux<sup>46, 53, 88</sup>.

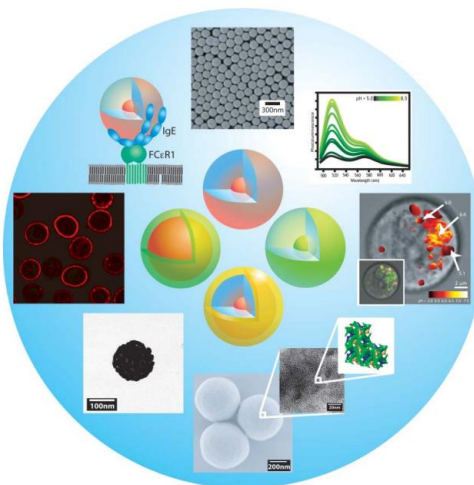
\**Les clusters métalliques*<sup>71, 89, 90</sup> qui sont un groupement fini d'atomes métalliques directement liés entre eux. C'est dans cette catégorie que nous trouvons les clusters d'éléments de transition qui seront une partie intégrante des travaux de cette thèse.

\*Les nanocristaux up-conversion<sup>91</sup> qui sont à base d'ions lanthanides inclus dans des nanocristaux inorganiques et qui sont particulièrement intéressants, car ils peuvent émettre à une longueur d'onde plus courte que la longueur d'onde d'excitation. Ils sont donc capables d'être excités et d'émettre dans le proche infrarouge.

\**Les pigments organiques*<sup>92-94</sup> qui sont des luminophores moléculaires ; ils présentent des spectres d'émission fins avec des rendements quantiques proches du 100% dans le visible. De plus, ils sont liés par des liaisons covalentes avec la matrice de silice. Leurs principaux inconvénients sont la perte de luminescence à cause de la photodégradation de la molécule et ceux émettant dans le proche infrarouge ont un rendement très faible.

Lorsqu'ils sont combinés avec la silice, les composites fluorescents obtenus sont doués de nouvelles propriétés, telles que la stabilité chimique et thermique, la biocompatibilité... Leurs principales applications couvrent l'imagerie, les capteurs, la diode d'émission de lumière (LED), etc. La LED est une application directe des matériaux luminescents. Li *et al.*<sup>95</sup> ont préparé des nanocomposites de CdTe@SiO<sub>2</sub> et ils ont fabriqué une seule électrode LED avec eux. La LED a une meilleure stabilité.

La Figure 1.18 montre que ces nanoparticules sont généralement constituées d'un cœur très riche en luminophores, auquel s'ajoute parfois une écorce de silice protectrice. Le fait d'appliquer cette écorce de silice supplémentaire permet d'exalter les propriétés de luminescence des pigments et d'obtenir des intensités comparables à celles obtenues avec des QDs de semi-conducteurs. Des tests de non-toxicité ont été effectués sur des souris. Wiesner *et al.* ont obtenu, en 2011, l'autorisation de l'U.S. Food and Drug Administration pour réaliser ces tests sur des humains<sup>96</sup>. Cette autorisation constitue une avancée considérable pour le développement des nanobiotechnologies, car il s'agit des toutes premières nanoparticules inorganiques avec des diamètres inférieurs à 10 nm à être testées *in vivo* sur le corps humain aux Etats-Unis.



**Figure 1.18 :** Un aperçu de la polyvalence des NPs fluorescentes core-shell de silice : illustrations de particules à simple et double émission ainsi qu'un nano-shell d'or encapsulant des core-shell sont présentés au centre de la figure par contre sur la périphérie on trouve différentes applications telles que la bio-imagerie, le transport des médicaments, la détection et la thérapeutique sont aussi présentées<sup>92</sup>.

### - Catalyse

Étant donné que la silice obtenue par le procédé sol-gel est poreuse et très stable même à des hautes températures, elle constitue un support idéal pour des catalyses hétérogènes. De plus, la silice est un acide faible ce qui la rend idéale pour des catalyses acides. Wang *et al.* ont utilisé du  $\text{MoO}_3@\text{SiO}_2$  comme catalyseur. Ces composites présentent des activités catalytiques durables et peuvent être utilisés cinq fois sans désactivation remarquable. L'amélioration de la performance catalytique a été attribuée à la structure unique et la taille ultra-petite de ces nanocomposites<sup>97</sup>.

### - Propriétés magnétiques

La combinaison de la silice avec des matériaux magnétiques est largement étudiée. En tant que matériaux superparamagnétiques, les oxydes de fer tels que la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ou autres spinelle de type  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M= Co, Mn, etc.) ont été exploités. A noter qu'à température ambiante, ces matériaux sont généralement ferromagnétiques à l'état massif, mais deviennent superparamagnétiques lorsqu'ils sont à l'échelle nanométrique<sup>98</sup>. Ils ont une utilité potentielle comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ou médiateurs colloïdaux pour les traitements magnétiques et hyperthermies du cancer<sup>99, 100</sup>. Chen *et al.*<sup>101</sup> ont synthétisé des nanoparticules core-shell de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  et ils ont étudié leur application en tant qu'agent de contraste IRM. Le signal IRM est un signal électromagnétique qui est détecté et permet de créer une image. Les principaux paramètres qui assurent le contraste d'une image IRM sont les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . Le temps  $T_1$  est le temps de relaxation longitudinal ou temps de relaxation spin-matrice, il est lié aux transferts d'énergie depuis les spins des protons vers leur environnement. Le temps  $T_2$  est le temps de relaxation transversal ou temps de relaxation spin-spin, il est lié aux transferts d'énergie entre les spins de protons adjacents. Chen *et al.* ont prouvé la possibilité d'utiliser ces  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  en tant qu'agent de contraste en  $T_2$ ; leur rôle est de diminuer le  $T_2$  et dans ce cas on parle de contraste négatif (zones ciblées plus sombres). D'autre part, des composés à base de gadolinium (III) paramagnétiques<sup>102</sup> sont utilisés en tant qu'agent de contraste en  $T_1$  et ont pour effet de diminuer ce temps, nous parlons alors de contraste positif (zones ciblées plus claires).

La particularité de ces matériaux, qu'ils soient superparamagnétiques ou paramagnétiques est qu'ils ne possèdent pas d'aimantation spontanée à température ambiante, mais lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur, ils acquièrent une aimantation dirigée dans le même sens que le champ magnétique. Lorsque le champ magnétique extérieur est retiré, le matériau perd son aimantation, sans présenter d'aimantation rémanente. L'avantage des matériaux superparamagnétiques est qu'ils présentent une susceptibilité magnétique beaucoup plus grande que les matériaux paramagnétiques.

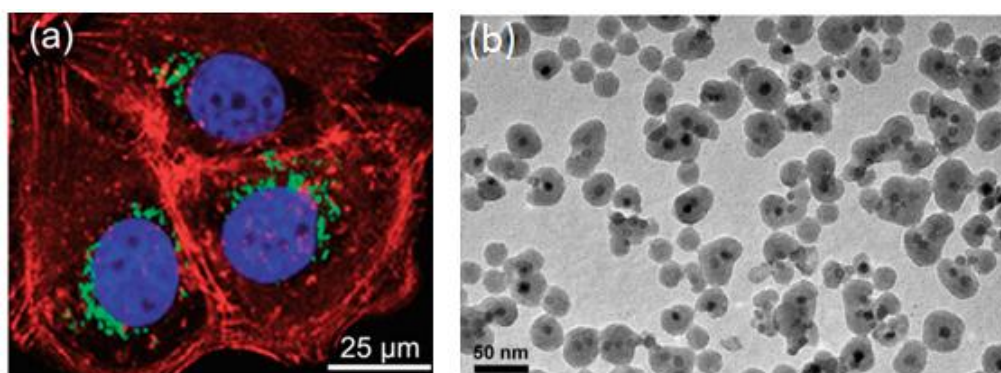
### - Multifonctionnels

Les recherches sur des matériaux multifonctionnels prennent de plus en plus d'importance. Sur la base de la simplicité de la méthode de microémulsion inverse pour les composés à base de silice, les composites intégrant de multiples fonctions au sein du même système ont gagné de plus en plus d'intérêt.

La combinaison des propriétés la plus étudiée est celle des propriétés magnétiques et luminescentes. Mou *et al.* ont développé des NPs de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-FITC}$ <sup>81</sup>. Ceci a permis de coupler l'imagerie optique et l'imagerie magnétique dans une même nanoparticule, ce qui la

rend efficace pour marquer les cellules HeLa (Figure 1.19 (a)). Les propriétés de luminescence permettent de localiser une cellule ; quant aux propriétés magnétiques, elles sont utilisées pour détruire localement les cellules cancéreuses. De plus, Grasset *et al.*<sup>103</sup> ont synthétisé des billes de silice bifonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition, ayant la particularité d'émettre dans le proche infra-rouge, et des particules superparamagnétiques  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De même Aubert *et al.* ont fait des systèmes dérivés, mais toujours à base de clusters<sup>23</sup> (Figure 1.19 (b)). Ces NPs bifonctionnelles seront étudiées en détail au cours de ce manuscrit au chapitre 2 pour améliorer ces systèmes qui ont déjà été synthétisés dans le but d'avoir une meilleure reproductibilité, de grandes quantités et performances.

De nombreux articles ont également été publiés sur des particules de silice bifonctionnelles encapsulant des luminophores et des nanoparticules plasmoniques. Ceci peut augmenter l'intensité d'émission de 2 à 1000. Ce processus est connu sous le nom de Surface Enhanced Fluorescence (SEF)<sup>104</sup>. Les rendements quantiques et les temps de vie se trouvent alors augmentés. La distance entre les luminophores et les NCs plasmoniques doit être parfaitement contrôlée au risque d'éteindre l'émission ; c'est dans ce but qu'un enrobage de silice peut servir d'espaceur entre les différents composants<sup>105</sup>.



**Figure 1.19 :** (a) Image de microscopie confocale des cellules HeLa du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-FITC<sup>81</sup>. (b) Cliché MET de NPs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cs<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>Br<sub>6</sub>]@SiO<sub>2</sub><sup>23</sup>.

## 1.4. Aspect fondamental de la luminescence des lanthanides

### 1.4.1. Les terres rares

Les terres rares englobent le groupe des lanthanides (notés de façon générale Ln) constitué des quinze éléments situés sur une même ligne allant du lanthane (Z=57) au lutécium (Z=71), auxquels s'ajoutent l'yttrium (Z=39) et le scandium (Z=21) (Figure 1.20). Il est à noter que le prométhium n'existe pas sous forme naturelle, car c'est un élément instable et radioactif issu de la fission du noyau d'uranium <sup>92</sup>U.



**Classification périodique des éléments**

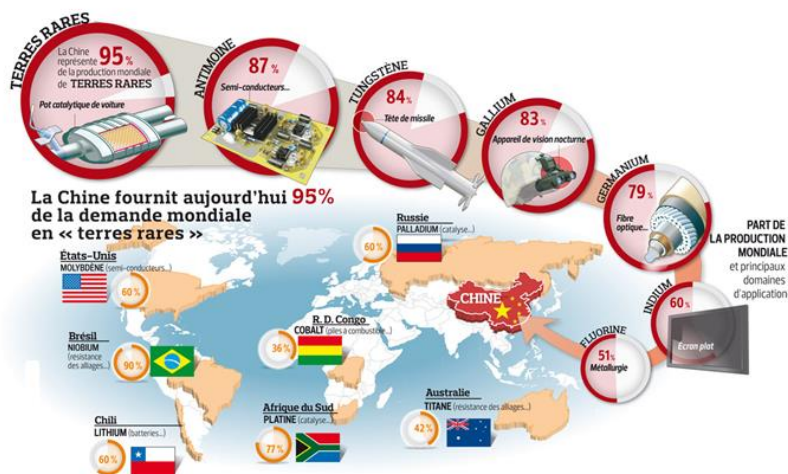
B.I.P. - Département de Chimie - Cours & Travaux Dirigés de Chimie Générale (I & II) - Première année

Robert LILAS - septembre 2011

Figure 1.20 : Les terres rares dans la classification de Mendeleïev.

Le terme « terres rares » tire son origine de leur découverte au XIX<sup>ème</sup> siècle et signifie « minerais rare ». Cette dénomination est erronée, les terres rares sont des métaux plutôt abondants dans l'écorce terrestre comparé à d'autres métaux fortement utilisés.

Le problème semble être la sur consommation plutôt que l'abondance. Par exemple, la terre rare la moins abondante, le thulium, est 8 fois plus abondante que l'argent et 150 fois plus que l'or. Le cérium, terre rare la plus abondante, se trouve à des teneurs supérieures à celles du cuivre, du cobalt ou du plomb. Aujourd'hui, la Chine produit 95% de l'offre mondiale en terres rares (Figure 1.21).


 Figure 1.21 : La part de la production mondiale de la Chine et les principaux domaines d'applications<sup>106</sup>.

#### 1.4.1.1. Configuration électronique

Les ions lanthanides  $\text{Ln}^{3+}$  adoptent la configuration type  $[\text{Xe}] 4f^n$  n allant de 0 à 14 après la perte d'un électron de la couche 5d ou 4f et deux électrons de la couche 6s (Tableau 1.2).

Pour tous les lanthanides, ainsi que pour le scandium et l'yttrium, l'oxyde est sous la forme  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Toutefois, la cériine  $\text{CeO}_2$  est la forme courante de l'oxyde de cérium, alors que le Tb peut se trouver sous forme de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , la couche 4f vide ( $\text{Ce}^{4+}$ ) ou semi-remplie ( $\text{Tb}^{4+}$ ).

stabilisant la configuration. Pour l'euporium, c'est la valence  $\text{Eu}^{2+}$  qui est stabilisée par la couche 4f semi-remplie. La Figure 1.22 a) nous montre une représentation de ces orbitales  $4f^{107}$ . Dans les ions  $\text{Ln}^{3+}$ , la couche 4f n'est pas la plus externe et les électrons  $4f^n$  interviennent peu dans la liaison chimique. Cet effet d'écran (par  $5s^2 5p^6$ ) explique que les modifications énergétiques des électrons  $4f^n$  soient très faibles lorsque l'ion est introduit dans un champ de ligands.

Ainsi, pour les lanthanides, lorsque le numéro atomique croît, un électron vient combler les orbitales internes 4f, les couches externes 5s et 5p étant remplies. Le diagramme de Hartree-Fock (Figure 1.22 b))<sup>108</sup> illustrant les densités radiales de charge en fonction de la distance électron – noyau pour les orbitales 4f, 5s 5p et 6s du gadolinium montre bien que les orbitales de valence 4f sont écrantées par les orbitales pleines 5s et 5p.

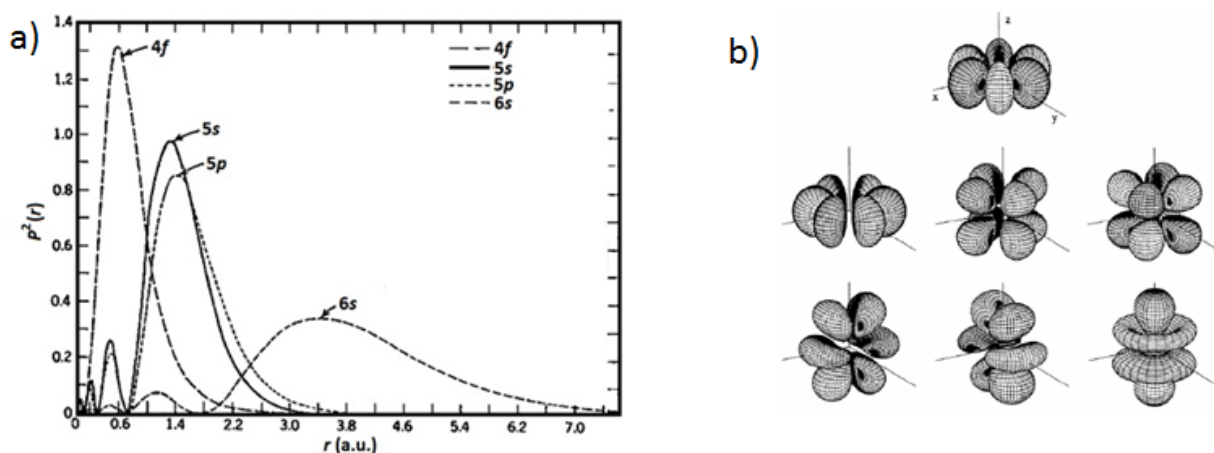


Figure 1.22 : a) Répartition calculée de la densité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ . b) Représentation des orbitales  $4f_{x(x^2-3y^2)}$ ,  $4f_{y(3x^2-y^2)}$ ,  $4f_{xyz}$ ,  $4f_{x^2-y^2}$ ,  $4f_{xz}$ ,  $4f_{yz}$  et  $4f_z^3$ .

#### 1.4.1.2. Contraction lanthanidique

Une des particularités des terres rares, c'est d'être la plus longue série d'éléments présentant une remarquable homogénéité de propriétés chimiques. Le seul paramètre significatif variant de façon monotone le long de la série est le rayon ionique. Du début à la fin de la série des lanthanides, le rayon ionique décroît régulièrement. Ce phénomène est appelé contraction lanthanidique et provient de l'augmentation de la charge nucléaire.

Lorsque la couche de valence 4f est progressivement remplie du lanthane au lutécium, l'action de la charge nucléaire augmente sur les charges des électrons périphériques, amenant ainsi une diminution du rayon ionique. L'ordre de grandeur passe de 1,160 Å pour  $\text{La}^{3+}$  à 0,977 Å pour  $\text{Lu}^{3+}$  en coordinance 8, soit une diminution de 20%.

**Tableau 1.2 :** Configuration électronique, états d'oxydation et rayons ioniques des lanthanides trivalents en coordination 8.

| Nom/Symbole   | Numéro atomique | Configuration électronique de l'ion $\text{Ln}^{3+}$ | Degrés d'oxydation | Rayon ionique (Å) |
|---------------|-----------------|--|--------------------|-------------------|
| Lanthane/La   | 57              | [Xe]   | +III               | 1.160             |
| Cérium/Ce     | 58              | [Xe] 4f <sup>1</sup>                                 | +III/+IV           | 1.143             |
| Praséodyme/Pr | 59              | [Xe] 4f <sup>2</sup>                                 | +III               | 1.126             |
| Néodyme/Nd    | 60              | [Xe] 4f <sup>3</sup>                                 | +III               | 1.109             |
| Prométhium/Pm | 61              | [Xe] 4f <sup>4</sup>                                 | +III               | 1.093             |
| Samarium/Sm   | 62              | [Xe] 4f <sup>5</sup>                                 | +II/+III           | 1.079             |
| Europium/Eu   | 63              | [Xe] 4f <sup>6</sup>                                 | +II/+III           | 1.066             |
| Gadolinium/Gd | 64              | [Xe] 4f <sup>7</sup>                                 | +III               | 1.053             |
| Terbium/Tb    | 65              | [Xe] 4f <sup>8</sup>                                 | +III/+IV           | 1.040             |
| Dysprosium/Dy | 66              | [Xe] 4f <sup>9</sup>                                 | +III               | 1.027             |
| Holmium/Ho    | 67              | [Xe] 4f <sup>10</sup>                                | +III               | 1.015             |
| Erbium/Er     | 68              | [Xe] 4f <sup>11</sup>                                | +III               | 1.004             |
| Thulium/Tm    | 69              | [Xe] 4f <sup>12</sup>                                | +III               | 0.994             |
| Ytterbium/Yb  | 70              | [Xe] 4f <sup>13</sup>                                | +II/+III           | 0.985             |
| Lutécium/Lu   | 71              | [Xe] 4f <sup>14</sup>                                | +III               | 0.977             |
| Yttrium/Y     | 39              | [Kr]   | +III               | 1.019             |
| Scandium/Sc   | 21              | [Ar]   | +III               | 0.870             |

### 1.4.1.3. Chimie de coordination

Comme énoncé précédemment, les lanthanides forment en solution aqueuse essentiellement des cations trivalents, notés  $\text{Ln(III)}$ , et leur structure électronique est  $[\text{Xe}] 4f^n$ . Les électrons de valence de la sous-couche 4f sont protégés des interactions externes par les électrons des sous-couches 5s et 5p, ce qui leur confère la propriété chimique de se comporter comme des acides durs, se liant de préférence aux atomes d'oxygène et d'azote, par des interactions électrostatiques. De plus, ce caractère acide dur est dû à l'écart entre la petite taille d'une terre rare et sa forte charge positive ; c'est pourquoi ils ont une affinité pour des atomes donneurs durs. Ceci est connu comme étant la classification de Pearson<sup>109, 110</sup>. A noter que ces solutions aqueuses de lanthanides doivent être conservées à un pH faiblement acide, car dans un milieu très acide, des ions durs au sens de Lewis tendent à activer des molécules d'eau coordonnées et dans un milieu basique, ils précipitent sous forme d'hydroxydes  $\text{Ln(OH)}_3$ .

Comme les électrons de valence 4f sont écrantés, leur contribution est non significative dans la création de liaisons avec les ligands. Il s'agit d'un système écranté. Les ions de terres rares se comportent comme des sphères dures chargées 3+. Il y a peu d'effets de ligands. C'est pourquoi un complexe de terbium est souvent vert, un complexe d'euporium est souvent rouge, etc. Ceci n'est pas pareil pour d'autres groupes ; par exemple le cuivre change de couleur, car pour les orbitales d c'est le type de liaisons qui définit si la géométrie est tétraédrique, octaédrique, plan carré... quant aux terres rares ce qui gère la géométrie c'est les ligands et non pas les liaisons. Le nombre de coordination est ainsi essentiellement dicté par des contraintes stériques et électrostatiques. Par définition, le nombre de coordination (NC) est défini comme le nombre d'atomes donneurs coordonnés à un atome central. Par comparaison avec les complexes de métaux de transition (NC généralement compris entre 4 et 6), les complexes de lanthanides ont des nombres de coordination plus grands (généralement 8 ou 9) et divers nombres de coordination (allant de 2 à 12). Les faibles nombres de coordination sont observés dans les complexes contenant des ligands extrêmement

volumineux, par contre ceux qui ont un NC très élevé concernent des ligands présentant très peu d'encombrement stérique<sup>111</sup>.

## 1.4.2. Propriétés optiques des lanthanides

Les propriétés optiques des lanthanides gagnent de plus en plus d'intérêt pour leurs exploitations dans le milieu biomédical<sup>112</sup>, comme capteurs<sup>113</sup>, dans le domaine des télécommunications<sup>114</sup> ou encore dans l'imagerie par luminescence<sup>115</sup>.

### 1.4.2.1. Généralités sur la luminescence

L'apport d'énergie par absorption moléculaire d'un photon de fréquence  $\nu$  conduit à une nouvelle répartition énergétique des électrons. La molécule est alors dans un nouvel état électronique plus énergétique, et donc instable, noté  $S_1$  ou  $S_2$  ... La production de l'état électronique excité par l'absorption d'un photon et le devenir de cet état s'effectuent par différents processus indiqués dans le diagramme énergétique de Jablonski (Figure 1.23).

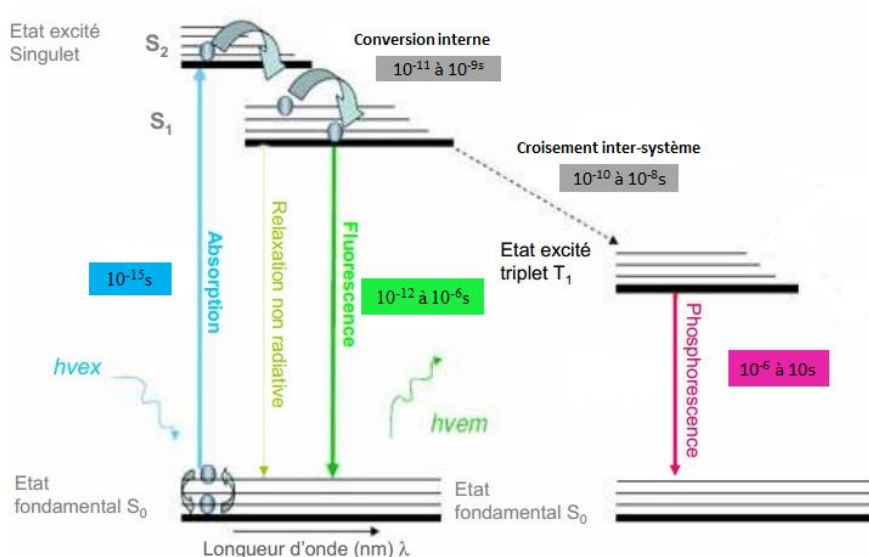


Figure 1.23 : Diagramme de Jablonski simplifié.

- **L'absorption électronique** est un phénomène photophysique de très courte durée ( $10^{-15}$  s) et elle a lieu dans un domaine de longueur d'onde lié à la présence de certains motifs moléculaires absorbants, appelés chromophores (Rouessac, 1997). L'absorption d'un photon par une substance dans son état électronique singulet fondamental  $S_0$  génère une migration d'un électron vers des états excités de plus haute énergie  $S_1/S_2$ .

- **La relaxation vibrationnelle et la conversion inter-systèmes** : après une excitation lumineuse, l'état électronique excité singulet produit peut donner lieu à une transformation chimique, se relaxer vibrationnellement par transition non radiative et produire l'état singulet  $S_1$  ou se transformer par conversion inter-systèmes et relaxation vibrationnelle dans un état excité triplet  $T_1$  (multiplicité de spin  $2S+1 = 3$ ).

- **La conversion interne** est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin (transition  $S_2 \rightarrow S_1$  ou  $S_1 \rightarrow S_0$ , par exemple) qui s'effectue par

une relaxation vibrationnelle qui permet à la molécule d'atteindre le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final en cédant de l'énergie.

- **La fluorescence ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) et la phosphorescence ( $T_1 \rightarrow S_0$ )** : une partie de l'énergie est transformée de manière non radiative selon des processus radiatifs issus respectivement des états  $S_1$  et  $T_1$  qui permettent le retour à l'état électronique fondamental  $S_0$ , la molécule cédant son énergie sous forme d'un photon émis. Dans le cas de la fluorescence, le temps de vie de l'état excité  $S_1$  est compris entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$ s. Par contre, pour la phosphorescence, la relaxation du niveau  $T_1$  vers  $S_0$  est un phénomène plus lent ( $10^{-6}$  à 10 s) puisqu'elle est en général interdite du fait de l'implication d'états de multiplicités de spin différentes.

#### 1.4.2.2. Rendement quantique et temps de vie

Deux autres caractéristiques importantes de l'émission radiative sont le rendement quantique et le temps de déclin de luminescence. Suite à l'absorption d'un photon, le retour d'une molécule excitée vers son état fondamental s'effectue par une voie radiative et/ou par divers processus de désexcitation non radiatifs. Ces deux types de processus sont caractérisés par une probabilité  $k_r$  pour le processus d'émission de luminescence et par une probabilité notée  $k_{nr}$  pour les processus non radiatifs. Nous considérerons que  $k_{nr}$  englobe les probabilités de tous les processus non radiatifs, donc prend également en compte les processus de conversion interne et de passage vers l'état triplet. Le temps de déclin, ou durée de vie, correspond à la durée de vie de l'état excité. Il est lié aux constantes de vitesse des processus de désexcitation radiatifs ( $k_r$ ) et non radiatifs ( $k_{nr}$ ) tel que :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

Le rendement quantique  $Q$  quant à lui est défini comme le rapport entre le nombre de photons de fluorescence émis et le nombre de photons absorbés par la molécule. C'est une caractéristique qui mesure l'efficacité de conversion des matériaux luminescents. Il est exprimé en fonction des constantes de vitesse et donc du temps de vie :

$$Q = \frac{I_{em}}{I_{abs}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \times \tau$$

#### 1.4.2.3. Mécanismes de transfert: modèles de Dexter et Förster

Des travaux préliminaires sur le transfert d'énergie ont été effectués par T. H. Förster, mais ce n'est que dans les années cinquante que deux théories sur les transferts d'énergie ont vu le jour. Tout d'abord, en 1953, D. C. Dexter publia une théorie sur le transfert d'énergie basée sur un processus de double échange d'électrons par le biais d'un recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur d'énergie<sup>116</sup>. Six années plus tard, Förster proposa un autre mécanisme de transfert basé sur des interactions dipolaires et nécessitant un recouvrement spectral entre le donneur et l'accepteur.

- **Le mécanisme de Dexter** est un modèle d'échange électronique. C'est un mécanisme d'échange de double-électrons dans lequel un électron excité est transféré d'une molécule (donneur) à une seconde molécule (accepteur) par voie non-radiative. Ce transfert

nécessite un contact entre les orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur et se produit uniquement sur des courtes distances (moins de 10 Å).

- **Le mécanisme de Förster** appelé aussi mécanisme coulombique ou de résonance, définit un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle, et ne nécessite donc pas d'interaction orbitale spécifique entre le donneur et l'accepteur. L'interaction coulombique est une « action à distance ». Le donneur à l'état excité induit un dipôle chez l'accepteur qui passe à l'état excité. L'efficacité du transfert peut être estimée à partir de l'équation :

$$E = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6}$$

Où R est la distance entre le donneur et l'accepteur et  $R_0$  est la distance de Förster correspondant à une efficacité de transfert moyenne de 50%. Ce mécanisme apparaît alors pour des distances de 10 à 100 Å.

Dans certains cas, ces deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément dans un même système. Il reste tout de même possible, grâce à la nature des transitions impliquées et à la distance entre le donneur et l'accepteur, de déterminer quelle composante, et donc quel mécanisme, est prédominant. La principale différence entre ces deux modèles est la distance sur laquelle ces interactions peuvent avoir lieu. Le mécanisme de Dexter n'est efficace que pour des distances très courtes (<10 Å), car un fort recouvrement orbitaire est requis, alors que le mécanisme de Förster s'applique à des distances beaucoup plus longues (jusqu'à 100 Å) et est fortement dépendant du recouvrement spectral du spectre d'émission du donneur et du spectre d'absorption de l'accepteur. La Figure 1.24 illustre ces deux modèles sur un polymère de coordination à base de terres rares et ce composé sera largement étudié au cours de ce manuscrit.

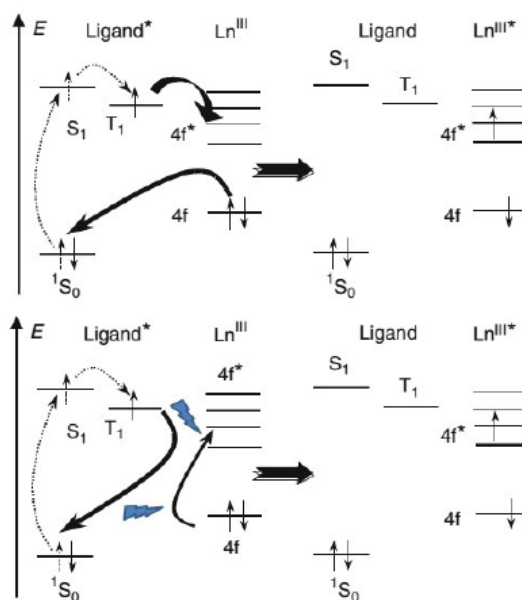


Figure 1.24 : Représentation schématique de modèle de Dexter (en haut) et Förster (en bas).

### 1.4.3. Propriétés spectroscopiques

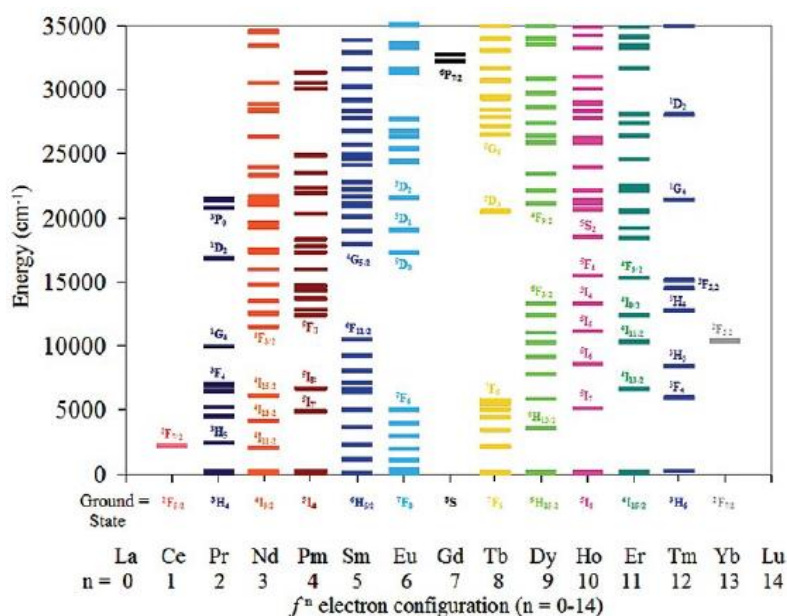
Les terres rares paramagnétiques comprises entre le lanthane et le lutécium présentent toutes des propriétés de luminescence. La configuration électronique de l'ion ( $4f^n$ )



donne naissance à différents termes dont les énergies sont déterminées par la combinaison de la répulsion électronique, du couplage spin-orbite et du champ des ligands pour un composé.

Le couplage spin-orbite vient de l'interaction du spin de l'électron avec le mouvement des orbitales. La levée de dégénérescence induite par cette interaction est plus faible que celle induite par la répulsion électronique. Pour trouver les différents termes spectroscopiques, nous utilisons l'opérateur  $\hat{J}$  associé au moment  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  auquel correspond le nombre quantique  $J$  dont les valeurs vont de  $(L + S)$  à  $(L - S)$  avec  $|L - S| \leq J \leq L + S$ .

Des études antérieures ont permis de construire le diagramme énergétique des ions lanthanides. La Figure 1.25 montre un diagramme construit à partir de la luminescence des ions lanthanides dans une matrice hôte de  $\text{LaCl}_3$ <sup>117</sup>.



**Figure 1.25 :** Diagramme énergétique des ions  $\text{Ln}^{3+}$  dopés dans une matrice de  $\text{LaCl}_3$ .

Le caractère écranté des orbitales 4f est ainsi responsable des propriétés optiques particulières de ces ions et les transitions f-f sont très intéressantes sur le plan spectroscopique :

- Bandes d'absorption et d'émission étroites (de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Niveaux des états excités relativement longs (entre la  $\mu\text{s}$  et  $\text{ms}$ ).
- Emission s'étalant de l'UV ( $\text{Gd}^{3+}$ ) au visible ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$ ) et le proche infra-rouge ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$ )

Le spectre caractéristique de chacun des ions lanthanides est représenté dans la Figure 1.26.

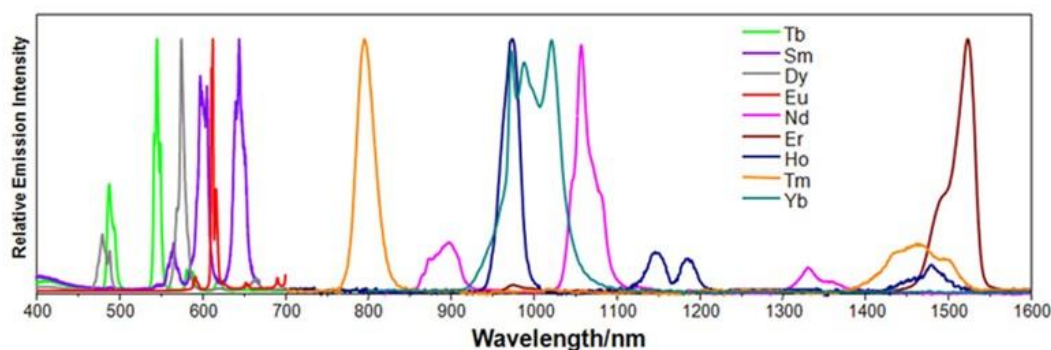


Figure 1.26 : Spectres d'émission normalisés de complexes luminescents en solution.

Cette finesse spectrale des raies d'émission des ions lanthanides en fait un atout par rapport aux propriétés spectroscopiques de chromophores organiques<sup>118, 119</sup>, des clusters de métaux de transition<sup>120</sup>, des complexes de métaux de transition<sup>121</sup> ou des Quantum Dots<sup>122</sup> qui présentent des raies d'émission bien plus larges.

A noter que le taux de désexcitation non-radiative dépend de la présence de vibreurs moléculaires de type O-H, N-H, C-H dans la première sphère de coordination de l'ion lanthanide. Ceci entraîne une diminution de la luminescence et est appelé généralement « quenching »<sup>123</sup>.

#### 1.4.4. Voies d'augmentation de la luminescence des lanthanides

Comme la luminescence de ces ions lanthanides est faible, il est nécessaire de trouver des voies pour augmenter cette luminescence.

##### 1.4.4.1. Définitions des polymères de coordination à base de terres rares

Le terme polymère de coordination a apparu pour la 1<sup>ère</sup> fois en 1964 par J-C Bailar. Ce terme est défini comme un composé de coordination où un ligand forme un pont entre les centres métalliques, où chaque métal relie plus d'un ligand pour former un réseau infini de centres métalliques. Un « polymère de coordination » ne désigne pas forcément une espèce polymérique et cette utilisation varie selon les applications souhaitées et la dimensionnalité ( $D=0,1,2,3$ )<sup>124</sup>. Parfois, le terme anglophone Metal-Organic Framework est utilisé à la place de polymère de coordination pour désigner des composés poreux ou de dimensionnalité  $D=3$ . Durant cette thèse, nous utiliserons le terme de polymères de coordination pour désigner des ions de terres rares reliés entre eux par un ligand de nature organique, quelle que soit la dimensionnalité puisque nous nous intéressons principalement à leurs propriétés optiques. Cet ensemble ions terres rares + ligands a pour but d'augmenter la luminescence des terres rares.

Nous distinguons des composés homonucléaires qui contiennent un seul type d'ion métallique dans leur structure et des composés hétéronucléaires qui contiennent deux ou plusieurs ions métalliques différents. En raison du caractère interne des orbitales 4f de valence et des propriétés chimiques similaires des ions lanthanides, il est parfois possible de synthétiser des structures hétéronucléaires isolées dont les différents ions lanthanides sont



répartis de façon aléatoire sur les sites métalliques de la structure cristalline (Figure 1.27)<sup>125</sup>.

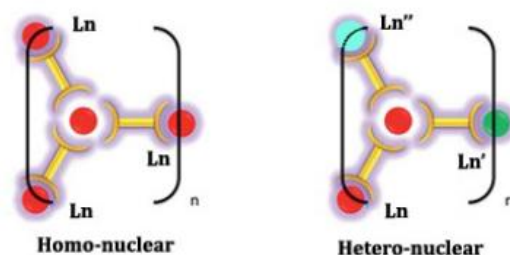


Figure 1.27 : Composés homonucléaires et hétéronucléaires.

#### 1.4.4.2. Effet antenne

Comme déjà mentionné, pendant de nombreuses années, une stratégie populaire pour générer des capteurs hautement luminescents a été d'incorporer des ions lanthanides (Ln) dans un échafaudage supramoléculaire fonctionnel. Des ions tels qu'Eu (III) et Tb (III) sont des luminophores attractifs en raison de leur étroite émission spectrale, même en solution. De plus, les transitions électroniques qui donnent lieu à l'émission des photons sont protégées par les orbitales 5d. En outre, les lanthanides sont des acides durs ; par conséquent, les interactions diffuses qui conduisent souvent à un élargissement sont défavorables. Malheureusement, les transitions électroniques sont interdites par les règles de sélection par parité (Laporte), conduisant ainsi à une faible absorbance et les rendements quantiques sont également faibles.

Une façon courante de contourner ce problème est par complexation du lanthanide avec un agent de liaison fortement absorbant. En présence d'un fort couplage entre le ligand et le métal, un transfert d'énergie du ligand en état excité au niveau d'énergie approprié du métal est possible. Ce couplage conduit à une forte augmentation de luminescence et est largement connu comme effet antenne<sup>127</sup>.

Le diagramme de Jablonski illustré dans la Figure 1.28 montre bien cet effet. Il montre la migration de l'énergie des états singulet et triplet du ligand vers les niveaux excités 4f. Les terres rares bénéficient alors d'une absorption plus importante.

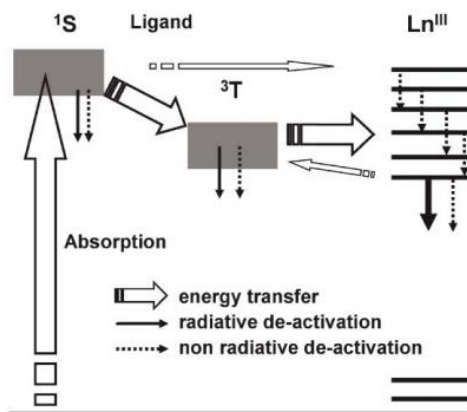


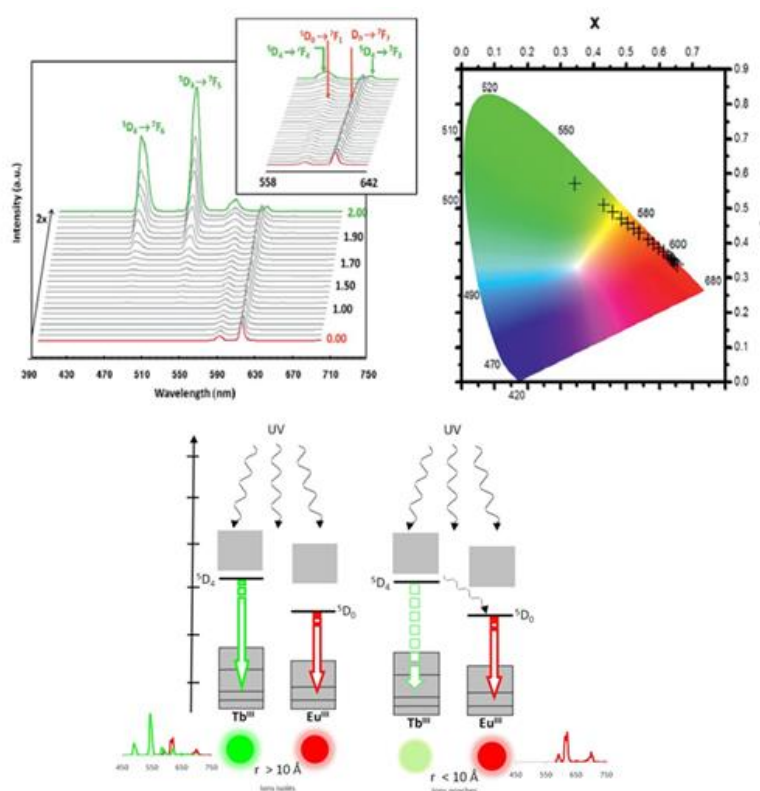
Figure 1.28 : Diagramme simplifié caractérisant les principaux transferts énergétiques durant la sensibilisation de la luminescence des lanthanides *via* les ligands de leur sphère de coordination<sup>128</sup>.

Pour avoir des valeurs élevées de rendement quantique, le niveau triplet du ligand doit être proche en énergie d'un des niveaux excités de l'ion lanthanide. Toutefois, si les deux niveaux sont très proches en énergie, des phénomènes de transfert en retour s'opèrent, la sensibilisation est amoindrie et nous observons l'émission simultanée du ligand et de la terre rare.

### 1.4.4.3. Désexcitation intermétallique : Transfert Tb-Eu

Le premier composé hétéronucléaire de polymères de coordination à base de terres rares contenant du Tb/Eu est  $[(\text{Eu},\text{Tb})(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2],(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  a été rapporté dans la littérature en 2009 par C. L. Cahill *et al.* Le facteur déterminant l'efficacité du transfert est la distance entre les sites métalliques. Pour le couple Tb-Eu il est communément admis qu'elle est inférieure à 10 Å. Dans ce cas, l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans son état excité transmet une grande partie de son énergie de relaxation au niveau excité de l' $\text{Eu}^{3+}$ . Dans ce cas, la luminescence du terbium est inhibée tandis que celle de l'euprimum est exacerbée.

Notre groupe a préparé des polymères de coordination de formule générale  $[\text{Eu}_{2-2x}\text{Tb}_{2x}(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  et a étudié leurs propriétés de luminescence en détail. Cette étude révèle qu'il y a un double processus de transfert d'énergie dans le système (Ligand  $\rightarrow$  Tb et Tb  $\rightarrow$  Eu) (Figure 1.29) et que l'évolution des propriétés colorimétriques et spectroscopiques en fonction du rapport Tb/Eu est non-linéaire<sup>126</sup>.



**Figure 1.29 :** Représentation des propriétés de luminescence et des transferts énergétiques dans le système  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  au sein d'un composé hétéronucléaire.

Il est possible de mesurer l'efficacité du transfert entre les terres rares ( $\eta_{ET}$ ) en mesurant les temps de vie du donneur ( $\text{Tb}^{3+}$ ) en présence ( $\tau_{obs}$ ) ou en absence ( $\tau_0$ ) de l'accepteur ( $\text{Eu}^{3+}$ ) :

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{obs}}{\tau_0}$$

## **1.5. Conclusion**

En résumé, dans ce chapitre, nous avons présenté l'intérêt des nanoparticules de silice en tant que matrice pour l'élaboration de matériaux multifonctionnels avec des architectures complexes. Nous avons aussi vu les nombreuses applications potentielles de ces matériaux, notamment dans le domaine des biotechnologies. L'élaboration de nanoparticules multifonctionnelles par l'association de propriétés de luminescence avec des propriétés magnétiques et/ou plasmoniques, constitue un challenge important pour la communauté scientifique. La microémulsion inverse est une méthode idéale pour la synthèse de nanocomposites à base de silice de taille et de structure bien contrôlée. Diverses structures peuvent être synthétisées, telles que : core-shell, mulicore-shell, sesame-ball, hollow et yolk-shell. Une excellente performance peut être obtenue en choisissant des structures appropriées. Plusieurs fonctions et propriétés peuvent être obtenues par encapsulation de NPs multifonctionnelles dans de la silice par l'intermédiaire de la microémulsion inverse. Nous pouvons citer la luminescence, la catalyse, le magnétisme, LSPR, SERS, la thermosensibilité, la conductivité, l'absorption des UV, la thérapie photothermique, etc.

D'autre part, les polymères de coordination à base de terres rares sont connus pour leurs propriétés de luminescence exceptionnelles ce qui en fait un sujet utile d'étude surtout si on réussit à les obtenir sous forme de nanoparticules.

## Références

1. P. Ball and L. Garwin, *Nature*, 1992, **355**, 761-766.
2. C. Buzea, I. I. Pacheco and K. Robbie, *Biointerphases*, 2007, **2**, MR17-MR71.
3. B. N. Pianciola, E. Lima, H. E. Troiani, L. Nagamine, R. Cohen and R. D. Zysler, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, **377**, 44-51.
4. A. H. Lu, E. L. Salabas and F. Schuth, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, 1222-1244.
5. W. Huang, J. N. Kuhn, C.-K. Tsung, Y. Zhang, S. E. Habas, P. Yang and G. A. Somorjai, *Nano Letters*, 2008, **8**, 2027-2034.
6. M. A. Mahmoud, B. Garlyyev and M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**, 4088-4094.
7. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 8706-8715.
8. M. Sytnyk, E. D. Glowacki, S. Yakunin, G. Voss, W. Schofberger, D. Kriegner, J. Stangl, R. Trotta, C. Gollner, S. Tollabimazraehno, G. Romanazzi, Z. Bozkurt, M. Havlicek, N. S. Sariciftci and W. Heiss, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 16522-16532.
9. S. S. Dhayal, L. M. Ramaniah, H. E. Ruda and S. V. Nair, *Journal of Chemical Physics*, 2014, **141**.
10. C. Neaime, M. Prevot, M. Amela-Cortes, V. Circu, F. Grasset, H. Folliot and Y. Molard, *Chemistry-a European Journal*, 2014, **20**, 13770-13776.
11. V. Sudarsan, F. van Veggel, R. A. Herring and M. Raudsepp, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 1332-1342.
12. E. Roduner, *Chemical Society Reviews*, 2006, **35**, 583-592.
13. T. Xia, N. Li and A. E. Nel, in *Annual Review of Public Health*, 2009, vol. 30, pp. 137-150.
14. A. D. Ostrowski, T. Martin, J. Conti, I. Hurt and B. H. Harthorn, *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, **11**, 251-257.
15. C. Marquardt, D. Kuehnelt, V. Richter, H. F. Krug, B. Mathes, C. Steinbach, K. Nau and Iop, *Nanosafe 2012: International Conferences on Safe Production and Use of Nanomaterials*, 2013, **429**.
16. A. Martinez-Gil, Thèse de l'université de Paris-Sud XI, 2005
17. A. Krueger, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 2445-2449.
18. K. Nomenyo, A. S. Gadallah, S. Kostcheev, D. J. Rogers and G. Lerondel, *Applied Physics Letters*, 2014, **104**.
19. Z. Peng and H. Yang, *Nano Today*, 2009, **4**, 143-164.
20. L. M. Liz-Marzán, *Materials Today*, 2004, **7**, 26-31.
21. E. J. W. Verwey and J. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*; Elsevier: New York, 1994.
22. S. Reculosa, Université Bordeaux I, 2004.
23. T. Aubert, Université de Rennes 1, 2011.
24. R. Langer, *Science*, 1990, **249**, 1527-1533.
25. E. Matijevic, *Chemistry of Materials*, 1993, **5**, 412-426.
26. Y. N. Xia, B. Gates, Y. D. Yin and Y. Lu, *Advanced Materials*, 2000, **12**, 693-713.
27. P. Tartaj, M. D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno and C. J. Serna, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2003, **36**, R182-R197.
28. V. K. Lamer and R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society*, 1950, **72**, 4847-4854.
29. T. Sugimoto, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987, **28**, 65-108.
30. M. Ocana, R. Rodriguezclemente and C. J. Serna, *Advanced Materials*, 1995, **7**, 212-216.
31. N. Nassif and J. Livage, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 849-859.
32. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, **26**, 62-69.
33. C. Rosu, S. Selcuk, E. Soto-Cantu and P. S. Russo, *Colloid and Polymer Science*, 2014, **292**, 1009-1040.

34. K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige and K. Makino, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **289**, 125-131.
35. G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **104**, 95-106.
36. G. H. Bogush and C. F. Zukoski, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, **142**, 1-18.
37. H. Giesche, *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, **14**, 189-204.
38. S. K. Park, K. Do Kim and H. T. Kim, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **197**, 7-17.
39. J. H. Zhang, P. Zhan, Z. L. Wang, W. Y. Zhang and N. B. Ming, *Journal of Materials Research*, 2003, **18**, 649-653.
40. M. Balamurugan and S. Saravanan, *Powder Technology*, 2012, **224**, 345-350.
41. R. Watanabe, T. Yokoi, E. Kobayashi, Y. Otsuka, A. Shimojima, T. Okubo and T. Tatsumi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **360**, 1-7.
42. J. H. Schulman, W. Stoeckenius and L. M. Prince, *Journal of Physical Chemistry*, 1959, **63**, 1677-1680.
43. T. P. Hoar and J. H. Schulman, *Nature*, 1943, **152**, 102-103.
44. M. J. Schwuger, K. Stickdorn and R. Schomacker, *Chemical Reviews*, 1995, **95**, 849-864.
45. Y. A. M. Yanagi, K. Kandori, K. Konno and A. Kitahara, Shikizai Conf., Osaka, Japan, 20 Feb 1986.
46. S. Y. Chang, L. Liu and S. A. Asher, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 6739-6744.
47. T. Aubert, F. Grasset, S. Mornet, E. Duguet, O. Cador, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier and H. Haneda, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **341**, 201-208.
48. A. Guerrero-Martinez, J. Perez-Juste and L. M. Liz-Marzan, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 1182-1195.
49. F. Wang, Z. Li, D. Liu, G. Wang and D. Liu, *Journal of Porous Materials*, 2014, **21**, 513-519.
50. D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou and J. Y. Ying, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 614-619.
51. R. Koole, M. M. van Schooneveld, J. Hilhorst, C. d. M. Donega, D. C. t Hart, A. van Blaaderen, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 2503-2512.
52. Y. H. Yang and M. Y. Gao, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 2354-2357.
53. M. Darbandi, R. Thomann and T. Nann, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 5720-5725.
54. N. Hagura, W. Widiyastuti, F. Iskandar and K. Okuyama, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**, 200-205.
55. Y. Han, J. Jiang, S. S. Lee and J. Y. Ying, *Langmuir*, 2008, **24**, 5842-5848.
56. T. Li, J. Moon, A. A. Morrone, J. J. Mecholsky, D. R. Talham and J. H. Adair, *Langmuir*, 1999, **15**, 4328-4334.
57. Y. Lu, Y. D. Yin, Z. Y. Li and Y. N. Xia, *Nano Letters*, 2002, **2**, 785-788.
58. I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzan, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 1724-1737.
59. Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner and T. Hyeon, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 3745-3758.
60. K. Hori, H. Matsune, S. Takenaka and M. Kishida, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, **7**, 678-684.
61. F. Jiang, Y. Fu, Y. Zhu, Z. Tang and P. Sheng, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **543**, 43-48.
62. D. C. Lee, F. V. Mikulec, J. M. Pelaez, B. Koo and B. A. Korgel, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 11160-11166.
63. S. Takenaka, H. Umebayashi, E. Tanabe, H. Matsune and M. Kishida, *Journal of Catalysis*, 2007, **245**, 392-400.

64. S. Veerananarayanan, A. C. Poulouse, M. S. Mohamed, Y. Nagaoka, S. Iwai, Y. Nakagame, S. Kashiwada, Y. Yoshida, T. Maekawa and D. S. Kumar, *International Journal of Nanomedicine*, 2012, **7**, 3769-3786.
65. F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguët, J. Portier and J. Etourneau, *Langmuir*, 2002, **18**, 8209-8216.
66. S. T. Selvan, T. T. Tan and J. Y. Ying, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 1620-1625.
67. M. J. Kwon, H. Jung and J. H. Park, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, **73**, 1448-1451.
68. H. L. Wang, K. Schaefer and M. Moeller, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 3175-3178.
69. J. S. Wang, Z. H. Shah, S. F. Zhang and R. W. Lu, *Nanoscale*, 2014, **6**, 4418-4437.
70. J. F. Wang, T. Tsuzuki, L. Sun and X. G. Wang, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2010, **2**, 957-960.
71. T. Aubert, A. Y. Ledneva, F. Grasset, K. Kimoto, N. G. Naumov, Y. Molard, N. Saito, H. Haneda and S. Cordier, *Langmuir*, 2010, **26**, 18512-18518.
72. P. Sharma, S. C. Brown, A. Singh, N. Iwakuma, G. Pyrgiotakis, V. Krishna, J. A. Knapik, K. Barr, B. M. Moudgil and S. R. Grobmyer, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 5182-5185.
73. S. Cavaliere-Jaricot, M. Darbandi and T. Nann, *Chemical Communications*, 2007, 2031-2033.
74. S. Mornet, F. Grasset, J. Portier and E. Duguët, *European Cells and Materials*, 2002, **3**, 110-113.
75. K. A. Dahlberg and J. W. Schwank, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 2635-2644.
76. T. Miyao, K. Minoshima, Y. Kurokawa, K. Shinohara, W. H. Shen and S. Naito, *Catalysis Today*, 2008, **132**, 132-137.
77. T. Miyao, K. Minoshima and S. Naito, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 2268-2270.
78. S. Takenaka, Y. Orita, H. Matsune, E. Tanabe and M. Kishida, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 7748-7756.
79. M. L. Viger, L. S. Live, O. D. Therrien and D. Boudreau, *Plasmonics*, 2008, **3**, 33-40.
80. M. Wang, C. Chen, J. P. Ma, X. Zheng, Q. W. Li, Y. Q. Jin and J. Xu, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 11904-11907.
81. Y. S. Lin, S. H. Wu, C. T. Tseng, Y. Hung, C. Chang and C. Y. Mou, *Chemical Communications*, 2009, 3542-3544.
82. P. Yang, M. Ando and N. Murase, *New Journal of Chemistry*, 2009, **33**, 561-567.
83. S. H. Wu, C. T. Tseng, Y. S. Lin, C. H. Lin, Y. Hung and C. Y. Mou, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 789-794.
84. M. Cho, W.-S. Cho, M. Choi, S. J. Kim, B. S. Han, S. H. Kim, H. O. Kim, Y. Y. Sheen and J. Jeong, *Toxicology Letters*, 2009, **189**, 177-183.
85. F. Lu, S.-H. Wu, Y. Hung and C.-Y. Mou, *Small*, 2009, **5**, 1408-1413.
86. W. Zou, W. Liu, L. Luo, S. Zhang, R. Lu and G. Veser, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 12474-12478.
87. F. Grasset, R. Marchand, A. M. Marie, D. Fauchadour and F. Fajardie, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **299**, 726-732.
88. D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss and A. P. Alivisatos, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 8861-8871.
89. L. Gao, M. A. Peay and T. G. Gray, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6240-6245.
90. F. Grasset, F. Dorson, S. Cordier, Y. Molard, C. Perrin, A.-M. Marie, T. Sasaki, H. Haneda, Y. Bando and M. Mortier, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 143-148.
91. L. P. Qian, D. Yuan, G. S. Yi and G. M. Chow, *Journal of Materials Research*, 2009, **24**, 3559-3568.
92. A. Burns, H. Ow and U. Wiesner, *Chemical Society Reviews*, 2006, **35**, 1028-1042.
93. S. Santra, D. Dutta and B. M. Moudgil, *Food and Bioproducts Processing*, 2005, **83**, 136-140.
94. X. J. Zhao, R. P. Bagwe and W. H. Tan, *Advanced Materials*, 2004, **16**, 173-+.

95. D. Li, X. Liu, G. Xie and X. Liu, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **424**, 33-39.
96. L. Donaldson, *Materials Today*, 2011, **14**, 131-131.
97. J. Wang, X. Li, S. Zhang and R. Lu, *Nanoscale*, 2013, **5**, 4823-4828.
98. J. L. Dormann, *Revue De Physique Appliquee*, 1981, **16**, 275-301.
99. B. Bonnemain, *Journal of Drug Targeting*, 1998, **6**, 167-174.
100. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset and E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**, 2161-2175.
101. F. Chen, W. Bu, Y. Chen, Y. Fan, Q. He, M. Zhu, X. Liu, L. Zhou, S. Zhang, W. Peng and J. Shi, *Chemistry-an Asian Journal*, 2009, **4**, 1809-1816.
102. Y. Kobayashi, J. Imai, D. Nagao, M. Takeda, N. Ohuchi, A. Kasuya and M. Konno, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **308**, 14-19.
103. F. Grasset, F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, V. Demange, C. Perrin, V. Marchi-Artzner and H. Haneda, *Chemical Communications*, 2008, 4729-4731.
104. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin and Y. Xia, *Chemical Reviews*, 2011, **111**, 3669-3712.
105. J.-W. Liaw, C.-L. Liu, W.-M. Tu, C.-S. Sun and M.-K. Kuo, *Optics Express*, 2010, **18**, 12788-12797.
106. in [www.lefigaro.fr](http://www.lefigaro.fr).
107. J. Brickmann, M. Kloffler and H. U. Raab, *Chemie in Unserer Zeit*, 1978, **12**, 23-26.
108. A. J. Freeman and R. E. Watson, *Physical Review*, 1962, **127**, 2058.
109. R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education*, 1968, **45**, 581.
110. R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education*, 1968, **45**, 643.
111. M. Baaden, M. Burgard, C. Boehme and G. Wipff, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**, 1317-1325.
112. I. Hemmila and V. Laitala, *Journal of Fluorescence*, 2005, **15**, 529-542.
113. A. Beeby, S. W. Botchway, I. M. Clarkson, S. Faulkner, A. W. Parker, D. Parker and J. A. G. Williams, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 2000, **57**, 83-89.
114. K. Kuriki, Y. Koike and Y. Okamoto, *Chemical Reviews*, 2002, **102**, 2347-2356.
115. S. Faulkner, S. J. A. Pope and B. P. Burton-Pye, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005, **40**, 1-31.
116. D. L. Dexter, *Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**, 836-850.
117. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, *Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 3443-3457.
118. D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *Journal of Physical Chemistry*, 1984, **88**, 5956-5959.
119. C. T. Chen, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 4389-4400.
120. S. Cordier, F. Dorson, F. Grasset, Y. Molard, B. Fabre, H. Haneda, T. Sasaki, M. Mortier, S. Ababou-Girard and C. Perrin, *Journal of Cluster Science*, 2009, **20**, 9-21.
121. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters*, 1999, **75**, 4-6.
122. W. C. W. Chan and S. M. Nie, *Science*, 1998, **281**, 2016-2018.
123. C. G. R. Bunzli J.C.G, *Elsevier*, 1989.
124. K. B., *Cristal Growth & Design*, 2009, **9**, 2969.
125. V. Haquin, F. Gumy, C. Daiguebonne, J.-C. Buezli and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 4491-4497.
126. N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 2837-2843.
127. N. Sabbatini, M. Guardigli and J. M. Lehn, *Coordination Chemistry Reviews*, 1993, **123**, 201-228.
128. J. C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 1048-1077.





**Partie 1 : Nanoparticules de silice multifonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition, de nanocristaux magnétiques et nanocristaux plasmoniques**



## Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mo}_6\text{@SiO}_2$

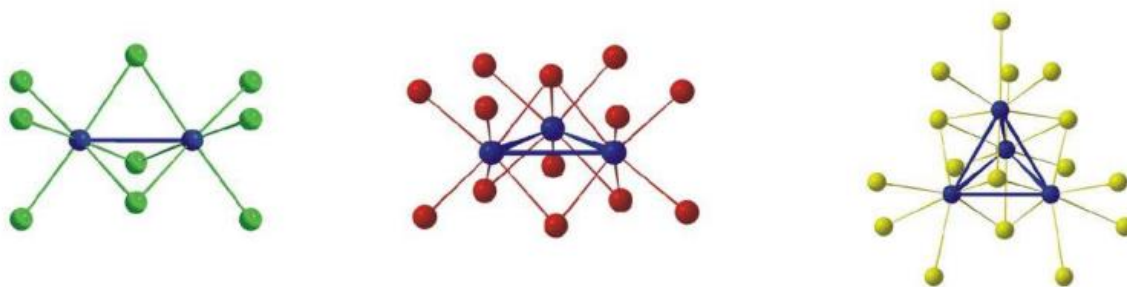
Dans la première partie de ce chapitre, nous ferons un rappel sur les différents nano-objets incorporés dans les nanoparticules de silice afin d'obtenir des systèmes multifonctionnels et nous donnerons une description relativement détaillée du procédé de microémulsion inverse eau-dans-l'huile (toutes les NPs multifonctionnelles de silice seront synthétisées avec ce procédé). Dans un premier temps, nous allons décrire les clusters d'éléments de transition, un domaine actuellement en plein essor en tant que luminophores pour la biotechnologie et l'éclairage. Ensuite, les NCs magnétiques seront brièvement présentées au regard des propriétés importantes qu'ils peuvent avoir à l'échelle nanométrique.

Dans une seconde partie, nous exposerons en détail le protocole expérimental permettant d'obtenir des NPs  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  avec des cœurs magnétiques de tailles contrôlées. Ensuite, l'évaluation des propriétés de luminescence des clusters d'éléments de transition en fonction de la taille des nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sera décrite, pour finalement clore ce chapitre par la présentation des résultats concernant la caractérisation des propriétés magnétiques de nos NPs de silice bifonctionnelles.

### 2.1. Les clusters d'éléments de transition

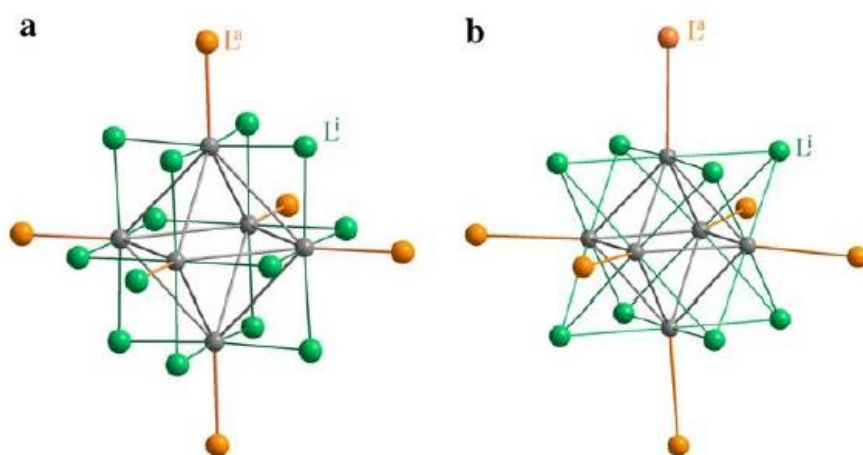
#### 2.1.1. Description

Le terme « metal atom cluster » a été introduit pour la première fois en 1964 par F.A. Cotton<sup>1</sup> de la façon suivante : *Il s'agit d'un groupe fini d'atomes métalliques directement liés entre eux par des liaisons métal-métal même si certains des atomes non métalliques peuvent également être intimement associés au cluster.* Les clusters, sélectionnés dans ce travail et synthétisés par chimie du solide à haute température, sont obtenus avec des éléments de transition de la gauche du tableau périodique (Mo, W, Re, Nb, Ta, Zr) ; dans notre cas nous nous sommes uniquement intéressés au molybdène Mo. De plus, ces clusters sont toujours associés à des ligands pour former des motifs dont l'architecture et la symétrie sont gouvernées par la nature et le nombre de métaux et de ligands mis en jeu. La Figure 2.1 représente des clusters à géométrie linéaire, triangulaire, et tétraédrique, obtenus à partir de deux, trois ou quatre atomes métalliques respectivement.



**Figure 2.1** : Illustration schématique de motifs avec des clusters présentant des géométries linéaire, triangulaire ou tétraédrique. Les clusters métalliques sont représentés en bleu et les ligands non métalliques en vert, rouge et jaune.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons exclusivement aux clusters octaédriques ( $M_6$ ) (Figure 2.2). Nous distinguons deux types de motifs : les motifs  $M_6L_{14}$  obtenus avec le molybdène, le tungstène et le rhénium et les motifs  $M_6L_{18}$  obtenus avec le niobium, le tantale ou le zirconium. Les motifs des clusters octaédriques d'éléments de transition étudiés au cours de cette thèse sont tous de type  $M_6L_{14}$ , car ce sont les seuls à présenter des propriétés de luminescence intéressantes. Pour faciliter la description de ces motifs, Schäfer et Von Schnering ont développé une notion qui prend en compte les différentes positions des ligands autour du cluster<sup>2</sup>. Dans une structure d'un cluster octaédrique par exemple de type  $M_6L_{14}$ , 8 ligands dits inner ( $L^i$ ) coiffent les faces de l'octaèdre formé de 6 atomes métalliques (M) et 6 autres ligands dits apicaux ( $L^a$ ) se mettent aux positions terminales de l'octaèdre, formant ainsi un motif à cluster dénoté  $M_6L_8^iL_6^a$ .



**Figure 2.2** : Représentation d'un motif à cluster octaédrique de type  $M_6L_8^iL_6^a$  et  $M_6L_{12}^iL_6^a$ .

Le motif à cluster peut-être soit neutre soit chargé (négativement ou positivement). Dans ce dernier cas, un (ou des) contre-cations se rajoute pour former le composé à cluster. La liaison métal-ligand inner est de nature covalente donnant ainsi une grande rigidité au cœur  $M_6L_8^i$ . En revanche, la liaison métal-ligand apical est de nature ionique, c'est pourquoi ces ligands sont plus labiles. Dans la littérature, beaucoup de clusters d'éléments de transition octaédriques ont été rapportés ; ils sont surtout à base de molybdène (Mo), de rhénium (Re) et de tungstène (W). Dans ce manuscrit, nous nous sommes seulement intéressés aux clusters d'éléments de transition à base de molybdène. Les ligands sont généralement des halogènes

ou des groupes chimiques tels que  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ .... Par ailleurs, l'association à des ligands organiques conduit à la formation d'assemblages moléculaires complexes. Les clusters peuvent être utilisés comme nanobriques élémentaires pour l'élaboration de nouveaux matériaux tels que les clustomésogènes<sup>4</sup> où le métal est associé à ligands portant des fonctions cyanobiphényles et conduisent à la formation de phases cristal liquide.

### 2.1.2. Synthèse du composé à cluster $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$

Le composé à cluster étudié dans ce manuscrit est le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , car il est facile à produire et plus stable chimiquement que ses homologues  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) ou des composés à clusters de  $\text{W}_6$ . De plus, son coût de production est beaucoup moins cher que les clusters à base de Re. La synthèse du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  a été développée au sein de notre laboratoire<sup>5</sup>. Durant ma thèse, je n'ai pas réalisé directement la synthèse des clusters qui sera donc exposée brièvement.

Du molybdène métallique est chauffé à  $900^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  afin d'éliminer toute trace d'oxyde et lui donner une plus grande réactivité. Une fois purifié, il est placé dans un tube au centre d'un four chauffant jusqu'à  $710^\circ\text{C}$ . Dans ce tube circule un flux de brome gazeux entraîné par un courant d'azote. A la sortie, ce gaz se condense et forme du  $\text{MoBr}_3$  solide. Ensuite le  $\text{MoBr}_3$  est décomposé sous flux d'azote à  $710^\circ\text{C}$  en  $\text{MoBr}_2$  et  $\text{MoBr}_4$ . Le  $\text{MoBr}_4$  est gazeux donc il est entraîné par le flux d'azote et le  $\text{MoBr}_2$  est récupéré.

Pour obtenir du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , le  $\text{MoBr}_2$  est introduit en proportion stœchiométrique avec du  $\text{CsBr}$  dans une ampoule en silice scellée sous vide et chauffé pendant 48 h à  $820^\circ\text{C}$ . Le cluster récupéré a une couleur marron sombre indiquant la présence d'impuretés. Pour éliminer les impuretés, il est laissé une nuit sous agitation dans un volume minimum d'acétone. Ensuite il est filtré sur célite et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  ainsi formé est de couleur orange vif.

### 2.1.3. Propriétés des composés à base de $\text{Mo}_6$

La principale caractéristique des clusters est la présence des liaisons métal-métal. Ces liaisons donnent aux composés à clusters leurs propriétés spécifiques telles que magnétiques et optiques à cause de la délocalisation des électrons sur tous les centres métalliques.

Les propriétés physiques des clusters sont surtout liées à la force des interactions électroniques entre les motifs et à la valeur de leur VEC (Valence Electron Count) qui correspond aux nombres d'électrons localisés dans les orbitales moléculaires liantes à caractère métal-métal.

#### 2.1.3.1. Propriétés magnétiques

Pour les composés ayant un motif à cluster octaédrique de type  $[\text{M}_6\text{L}_{14}]^n$ , les interactions entre les motifs sont faibles, ils sont donc isolants et les électrons d sont localisés

sur le cluster. Les propriétés dépendent surtout du nombre des électrons de valence (VEC) par cluster. Cette valeur peut se calculer tout simplement à partir de la formule chimique du composé en considérant un modèle de liaison ionique. Par exemple, pour le composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , les atomes de molybdène apportent 36 électrons ( $4d^5 5s^1$ ) et les cations de césium transfèrent deux électrons supplémentaires sur le cluster et 14 électrons sont transférés vers les ligands. Il reste alors 24 électrons sur le cluster ce qui correspond à une valeur de VEC égale à 24.

Les motifs ayant un VEC pair sont diamagnétiques, car les électrons sont appariés, alors que les motifs ayant un VEC impair sont paramagnétiques à cause de la présence d'un électron célibataire sur l'orbitale HOMO du diagramme d'orbitales moléculaires<sup>5</sup>.

### 2.1.3.2. Propriétés optiques

Durant ce travail, ce sont surtout les propriétés de photoluminescence des composés à clusters qui vont nous intéresser.

#### - Solubilité et stabilité du composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$

Ce composé est peu soluble dans l'éthanol absolu, mais il est très soluble dans l'eau. L'inconvénient majeur est qu'il s'hydrolyse très rapidement et se transforme en un complexe aquahydroxo qui précipite<sup>6</sup>.

Pour surmonter ce problème, le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  est solubilisé dans un mélange eau/éthanol permettant de stabiliser le cluster en solution aqueuse pendant plusieurs jours. Grasset *et al.* ont mesuré le diamètre par diffusion dynamique de la lumière (DLS) dans un mélange eau/éthanol (ratio volumique 1/1) et à pH 2. Ils ont obtenu une valeur de diamètre hydrodynamique de 2,5 nm comme le montre la Figure 2.3 ; ceci est en accord avec les données cristallographiques qui donnent une valeur de l'ordre de 1 nm<sup>7</sup>.

A noter que le diamètre hydrodynamique est toujours légèrement supérieur au diamètre réel, car il prend en compte l'épaisseur de la couche de solvation.

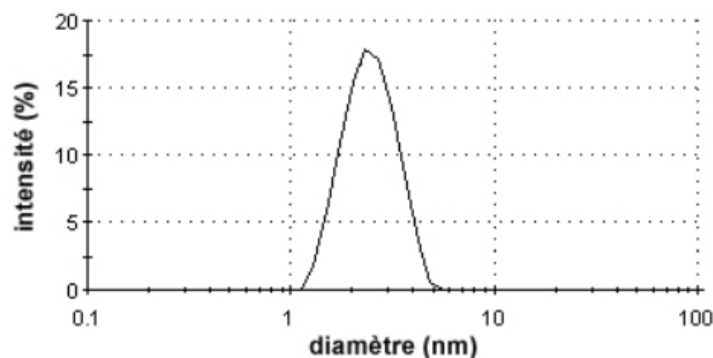
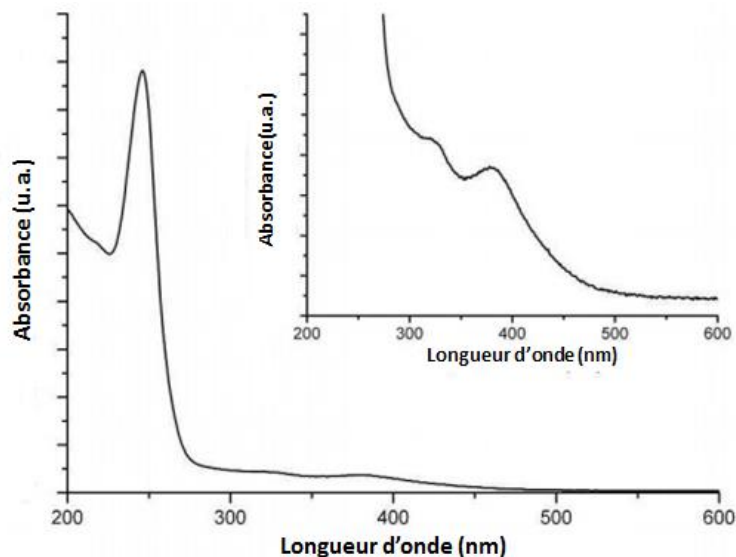


Figure 2.3 : Mesure DLS du diamètre hydrodynamique du motif  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$

### - Absorption UV-visible et mécanismes de luminescence

Les motifs à cluster  $\text{Mo}_6$  présentent de larges bandes d'absorption dans l'ultraviolet (UV) jusqu'au début du visible (Figure 2.4).



**Figure 2.4 :** Spectre d'absorption UV-visible du composé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  dans une solution eau/éthanol (ratio volumique 1/1). Encart : agrandissement sur les bandes d'absorption entre 300 et 400nm.

Les intensités d'absorption ainsi que la largeur du domaine d'absorption dépendent du VEC et de la nature des ligands. Ainsi, pour un VEC de 23 on a une coloration marron/verte par contre pour un VEC de 24, la coloration varie du jaune clair au rouge foncé en fonction de la nature des ligands. Par exemple, pour les composés  $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), la couleur varie du jaune pâle pour le chlore au jaune intense pour le brome pour devenir rouge avec l'iode. Dans le cas de l'iode l'absorption est beaucoup plus intense.

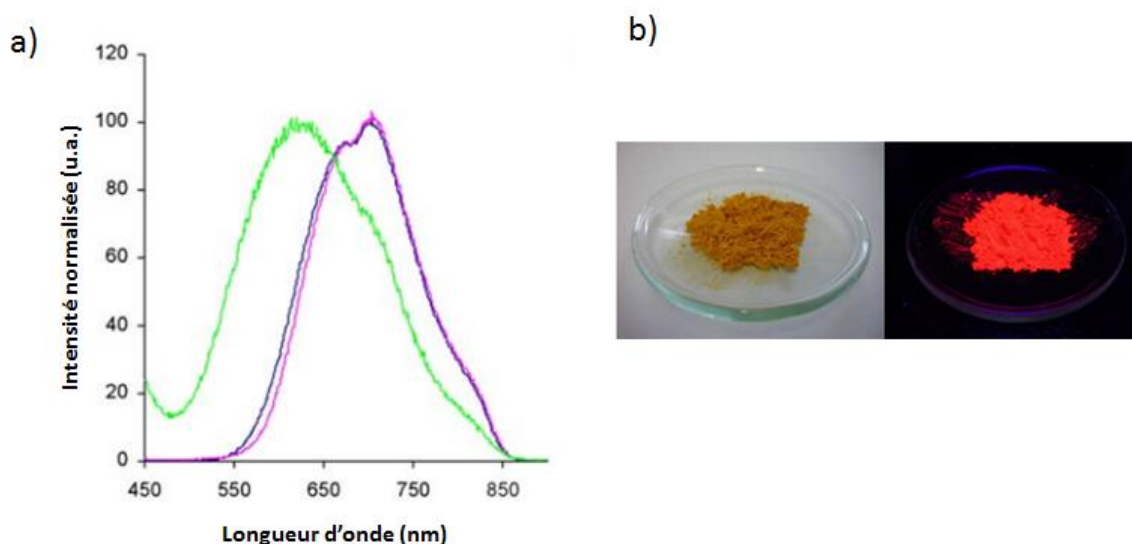
La relaxation des états excités produit de larges bandes d'émission allant de 500 à 900 nm. De nombreuses recherches expérimentales et théoriques ont été effectuées pour déterminer les mécanismes électroniques et les transitions énergétiques impliqués dans ces propriétés de photoluminescence.

Ces études ont été effectuées afin d'établir les caractéristiques de cette luminescence et d'en expliquer l'origine. Honda *et al.* ont montré pour les motifs  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  et  $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$  que les bandes d'absorption correspondaient à un mélange de transitions localisées sur le métal et de transitions par transfert de charge du ligand vers le métal ; par contre l'émission correspondait à un mélange de transitions localisées sur le métal et de transitions par transfert de charges du métal vers le ligand<sup>8</sup>. En parallèle Saito *et al.* ont mis en évidence pour des motifs  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  que la relaxation des états excités passe par un état triplet et donc cette émission correspond à de la phosphorescence<sup>9</sup>. Enfin Gray *et al.* ont montré pour des motifs à cluster  $\text{Re}_6$  que l'émission rouge/proche IR se fait en plusieurs contributions ; en effet la luminescence provient de la superposition de plusieurs bandes d'émission et celle-ci provient de plusieurs états émissifs<sup>10</sup>.

Les composés à clusters sont caractérisés par des rendements quantiques et des durées de vie de luminescence élevés<sup>11</sup>. Par exemple, le temps de vie de  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  dans une solution d'acétonitrile est de 180  $\mu\text{s}$  et il a l'un des plus longs temps de vie. Il est intéressant de noter que les composés à clusters sont les plus petits luminophores organiques émettant dans le proche infrarouge. Ils combinent les avantages des luminophores organiques (taille moléculaire) et des quantum dots (stabilité de la luminescence). De plus, ils sont de bons candidats pour des applications dans le domaine de la nanobiotechnologie, car la fenêtre d'émission allant du rouge au proche infrarouge correspond à l'absorption minimale des tissus du corps humain.

#### - Photoluminescence des composés de clusters à base de $\text{Mo}_6$

Beaucoup de travaux ont porté sur la luminescence des clusters d'éléments de transition. Cordier *et al.* ont étudié l'émission à l'état solide de nouveaux nanomatériaux basés sur des clusters de molybdène à l'état octaédrique (Figure 2.5)<sup>12</sup>.



**Figure 2.5 :** a) Spectre d'émission normalisé de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  (bleu),  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (violet) et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$  (vert) avec  $\lambda_{\text{exc}} = 340\text{nm}$ <sup>12</sup>. b) Poudre de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  après purification, photographiée à la lumière du jour (gauche) et sous excitation 365 nm (droite)<sup>13</sup>.

Le problème majeur de ces clusters est qu'une fois en solution l'émission est éteinte. En se relaxant, ces composés peuvent former de l'oxygène singulet par transfert d'énergie<sup>14</sup>. Ceci est très important pour des applications thérapeutiques telles que la photochimiothérapie<sup>15</sup>. Par contre, lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'émetteurs, la propriété de luminescence est indispensable d'où l'intérêt de les encapsuler dans des matrices telles que la silice.



## 2.2. Les nanocristaux magnétiques

### 2.2.1. Généralités

Comme il a déjà été mentionné, les nanocristaux magnétiques ont été largement étudiés dans la littérature. C'est un domaine de recherche en plein essor allant de la catalyse en phase liquide, la biotechnologie/biomédecine et l'IRM au stockage des informations... Bien qu'un certain nombre de méthodes appropriées aient été développées pour la synthèse de nanocristaux magnétiques avec des compositions différentes, les applications réussies dans les domaines énumérés ci-dessus dépendent de la stabilité des particules sous différentes conditions. Dans la plupart des applications envisagées en nanobiotechnologies, les matériaux ont de meilleures propriétés lorsque leur taille est en dessous d'une valeur critique, qui dépend du matériau mais qui est généralement autour de 10-20 nm pour les oxydes de fer. Dans ce domaine de taille, chaque nanocristal est un domaine magnétique unique et montre un comportement superparamagnétique lorsque la température est supérieure à la température de blocage. Ces nanocristaux individuels ont un large moment magnétique constant et se comportent comme un atome géant paramagnétique avec une réponse rapide aux champs magnétiques appliqués avec une rémanence (magnétisme résiduel) et coercivité (le champ nécessaire pour ramener l'aimantation à zéro) négligeables ou nulles. Ces caractéristiques font des nanocristaux superparamagnétiques un système attrayant pour des applications biomédicales, car le risque de formation d'agglomérats est négligeable à la température ambiante.

Cependant, un problème inévitable associé à des objets dans cette gamme de taille est leur instabilité intrinsèque sur de longues périodes de temps. Ces petits cristaux ont tendance à former des agrégats pour réduire l'énergie associée à la grande surface par rapport au volume des particules de taille nanométrique. En outre, les nanocristaux métalliques sont chimiquement très actifs, et sont facilement oxydés en présence d'air, ce qui entraîne généralement une perte de magnétisme et de la dispersion.

Deux critères dominent les propriétés magnétiques des nanocristaux : l'effet de petite taille et les effets de surface qui donnent lieu à diverses caractéristiques particulières, telles que résumées dans la Figure 2.6. Un des effets résultant de la petite taille est par exemple comportement superparamagnétique proposé par Louis Néel dès 1949. Les effets de surface sont liés à la rupture de la symétrie de la structure cristalline à la limite de chaque particule.

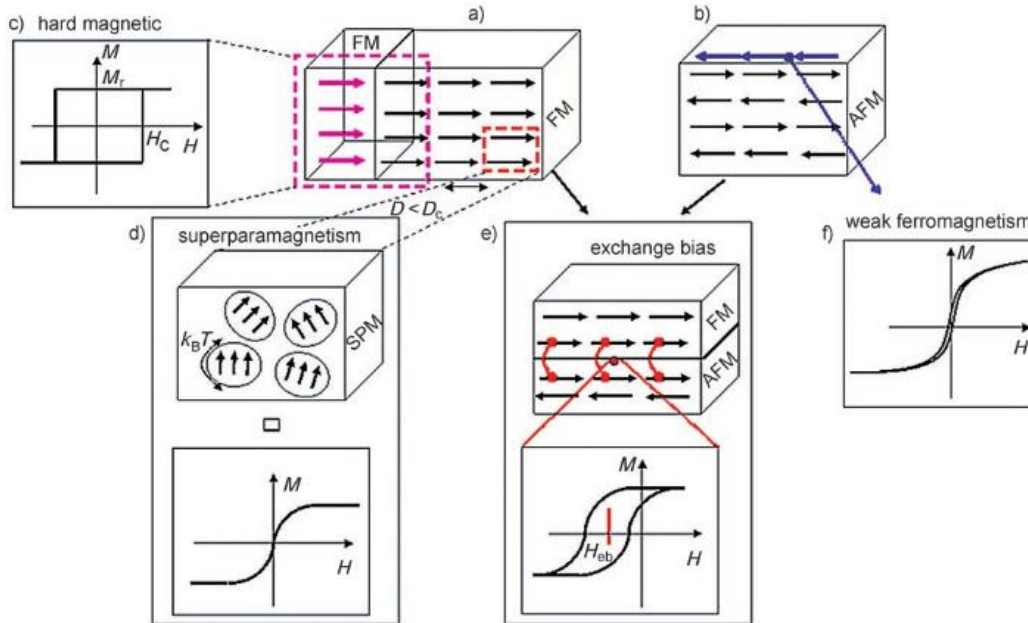


Figure 2.6 : Différents effets magnétiques se produisant dans des nanocristaux magnétiques<sup>16</sup>.

La Figure 2.6 est une vue simplifiée de certains phénomènes présents dans les nanoobjets magnétiques. En réalité, une compétition entre les divers effets permettra d'établir le comportement magnétique global. L'arrangement des spins dans a) est ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) dans b) ;  $D$  = taille du domaine et  $D_c$  = taille du domaine critique. Dans c) il s'agit d'une combinaison de deux phases ferromagnétiques différentes (flèches violettes et flèches noires en (a)) qui peut être utilisée pour la création de nouveaux nanomatériaux fonctionnels, tels que des aimants permanents, qui sont des matériaux ayant une forte magnétisation rémanente ( $M_r$ ) et une haute coercitivité ( $H_c$ ), comme représenté schématiquement sur la courbe de magnétisation (c), d) une illustration du moment magnétique superparamagnétique (SPM). Un aimant superparamagnétique est défini comme un moment magnétique géant qui peut fluctuer lorsque l'énergie thermique,  $k_B T$ , est plus grande que l'énergie d'anisotropie. Ils ne présentent aucune rémanence ou coercitivité, à savoir, il n'y a pas d'hystérésis dans la courbe de magnétisation au-dessus d'une certaine température, appelée température de blocage (d). e) L'interaction à l'interface entre un ferromagnétique et un antiferromagnétique induit une ouverture de l'hystérésis « exchange bias ». f) Les nanoparticules purement antiferromagnétiques pourraient présenter une relaxation superparamagnétique ainsi qu'une aimantation nette découlant de spins non compensés en surface (flèches bleues en (b)).

### 2.2.2. « Sun's method » pour synthétiser les colloïdes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Sun *et al.*<sup>17</sup> ont rapporté une méthode simple et efficace pour la synthèse de nanocristaux de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le précurseur de fer, l'acétylacétonate de fer (III) noté  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , est porté à reflux sous flux d'azote en présence de 1,2-hexadecanediol, d'acide oléique et d'oleylamine dans du diphenyl éther. Les réactifs sont d'abord mélangés et portés à 200°C afin d'homogénéiser le milieu réactionnel, puis chauffés à reflux ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) afin que la

réaction s'opère. Cette technique permet de synthétiser des nanocristaux parfaitement monodisperses et de taille contrôlée. La taille varie de 4 à 6 nm selon le temps de réaction. Avec un procédé d'ensemencement (seeded growth) fait en plusieurs étapes, la taille des nanocristaux magnétiques peut atteindre 20 nm. A noter que ces NPs sont hydrophobes à cause de la présence d'acide oléique et d'oleylamine à leur surface. Il est ainsi facile de les redisperser dans de l'hexane et du dichlorométhane.

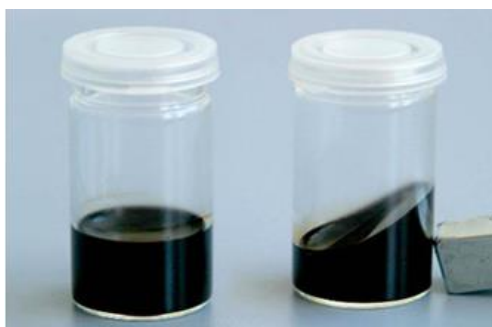
En 2011, El Mendili *et al.*<sup>18</sup> ont synthétisé des NCs de fer constitués majoritairement de la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en se basant sur le protocole de Sun *et al.* Ils ont montré que le passage de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se fait naturellement et ne nécessite pas d'oxydation forcée sous flux d'oxygène à haute température contrairement à ce qui a été rapporté par Sun *et al.*<sup>17</sup>.

Au cours de cette thèse, les NCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ont été synthétisés en se basant sur la méthode proposée par Sun *et al.*

### -Mode opératoire

Dans un ballon tricol nous introduisons 0,71 g de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  et nous rajoutons 2,58 g d'hexadécandiol qui joue le rôle de réducteur, ensuite 1,70 g d'acide oléique et 1,60 g d'oleylamine sont additionnés, car ils sont les stabilisateurs. A noter que ces produits sont préservés dans une boîte à gants vu leurs sensibilités à l'oxygène de l'air. Ensuite nous rajoutons 20 mL de solvant qui peut être soit le benzyle éther ou le phényl selon la taille souhaitée ; le solvant doit avoir un point d'ébullition très élevé. Le ballon tricol est équipé d'un réfrigérant, d'une sonde de température pour contrôler la température du milieu réactionnel, d'un flux d'argon et d'une agitation magnétique. Le mélange est porté à 200 °C pendant 2 heures pour homogénéiser le milieu ensuite nous augmentons cette température jusqu'à 300 °C pendant 1 heure afin que la réaction s'opère. Après le retour à la température ambiante, la solution est déstabilisée avec environ 50 mL d'éthanol, puis centrifugée pour éliminer les résidus de la réaction. Cette opération est répétée plusieurs fois afin d'éliminer les gros agrégats, les réactifs qui n'auraient pas réagis et l'excès d'acide oléique et d'oleylamine. Enfin les nanocristaux sont dispersés dans du cyclohexane.

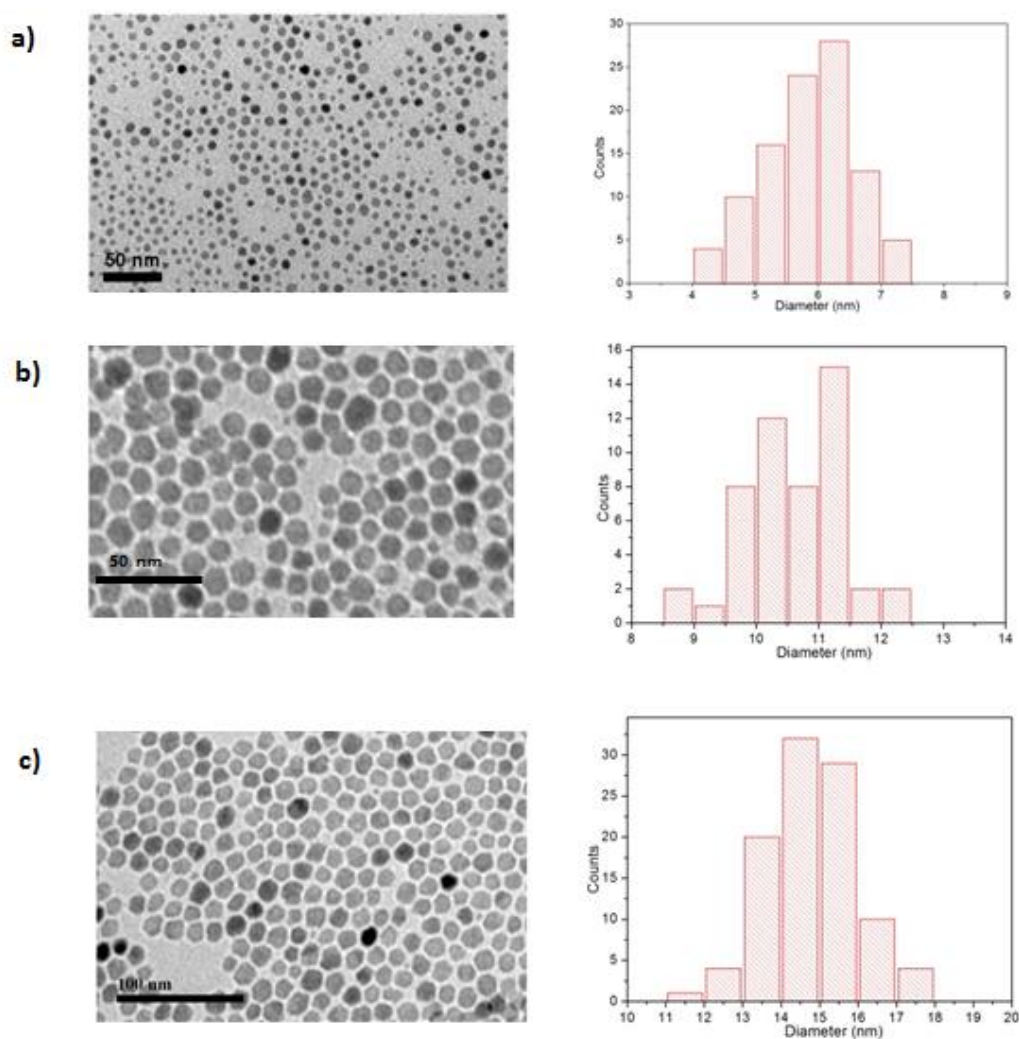
Pour faire croître la taille des nanocristaux obtenus le même protocole est répété, mais en ajoutant aux réactifs une quantité de solution colloïdale de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersée dans du cyclohexane. Cette étape peut être répétée plusieurs fois pour atteindre la taille souhaitée.



**Figure 2.7 :** Solution colloïdale de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dispersée dans du cyclohexane soumise à un champ magnétique grâce à un aimant.

Finalement, nous appliquons une centrifugation sélective pour obtenir des nanocristaux parfaitement monodisperses en taille. Typiquement, 450  $\mu\text{L}$  d'acétone sont ajoutés à une suspension de 1 ml contenant 13 mg de nanocristaux magnétiques dans le cyclohexane, et le mélange a été centrifugé lentement (10 minutes à 5000 g). Le surnageant est conservé. Les monocristaux  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenus ont un diamètre de 6, 10,5 ou 15 nm.

La croissance et la sélection en taille des nanocristaux ont été suivies après chaque étape par des analyses par microscope électronique à transmission (MET). Les diamètres sont mesurés manuellement en choisissant 200 nanocristaux aléatoirement sur plusieurs images MET. Les résultats de ces mesures sont présentés sous forme de pourcentage de population, ce qui donne une indication sur la distribution en taille des nanocristaux sur la Figure 2.8.



**Figure 2.8 :** Images MET et distribution en taille des nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  après la première étape de synthèse (a), après croissance des nanocristaux par un procédé ensemencé (b) et (c)<sup>19</sup>.

### 2.2.3. Protection et Stabilisation des nanocristaux magnétiques

La stabilité chimique est une condition essentielle pour presque toutes les applications des nanocristaux magnétiques. En particulier, les métaux purs, tels que Fe, Co et Ni et leurs alliages métalliques, sont très sensibles à l'air. Ainsi, la principale difficulté de l'utilisation de métaux purs ou d'alliages résulte dans leur instabilité à l'oxydation à l'air, et leur sensibilité à l'oxydation devient d'autant plus élevée que les particules sont petites. De plus, dans notre cas, les NCs magnétiques sont dispersés en phase aqueuse d'où le choix d'une phase oxyde. Par contre, il peut être nécessaire de modifier leur surface pour les protéger et empêcher leurs agrégations à des pH proches de 7.

Dans ce manuscrit deux méthodes ont été adoptées. La première méthode est le revêtement par une matrice de silice qui sera exposée dans la suite. Et la deuxième méthode consiste à utiliser des surfactants ou des polymères pour passiver la surface de ces nanocristaux après leur synthèse pour empêcher leur agrégation. En général, les répulsions électrostatiques ou les répulsions stériques peuvent être utilisées pour disperser des nanocristaux et les conserver dans un état colloïdal stable. Dans le cas des ferrofluides, les propriétés de surface des cristaux magnétiques sont les principaux facteurs qui déterminent cette stabilité. Dans ce but, nos NCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont peptisés. La peptisation constitue au traitement de la surface d'un précipité de nanocristaux par un acide ou une base pour former un colloïde par ajout de charges de surfaces. Dans notre cas, les nanocristaux sont transférés dans l'eau par un procédé de peptisation de la façon suivante :  $\sim 15$  mg de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en suspension dans 1 mL de cyclohexane sont précipités par addition de 3 mL d'acétone. Elles sont séparées du surnageant par un aimant et la poudre résultante est lavée avec du  $\text{HNO}_3$  2M pendant 15 minutes (agitation au vortex). L'acide nitrique est ensuite retiré et les NCs sont lavés avec de l'eau distillée. Ce processus est répété trois fois et finalement, les NCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont remis en suspension dans 750  $\mu\text{L}$  d'eau. Il est à noter que plus les nanocristaux sont gros, plus leur remise en suspension dans l'eau est difficile. Seuls les plus petits donnent une parfaite suspension transparente dans l'eau, ce qui est un signe d'une bonne dispersion et stabilité au moins à court terme. En utilisant ce protocole, un ferrofluide formé de NCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  positivement chargés est obtenu. Ces charges positives proviennent des groupes  $-\text{OH}$  de surface qui ont été protonés dans le milieu acide en  $-\text{OH}_2^+$ .

### 2.3. Nanoparticules de silice multifonctionnelles synthétisées par microémulsion eau-dans-l'huile

Comme il a déjà été évoqué, la luminescence des clusters d'éléments de transition est éteinte en solution à cause de la présence d'oxygène ; ceci limite leurs utilisations en tant que luminophores dans le domaine de la biotechnologie. Pour surmonter ce problème, il est nécessaire de les encapsuler dans une matrice pour réduire leur contact avec l'oxygène. De même, la surface des NCs magnétiques doit être modifiée pour arrêter leurs agrégations.

Dans ce but, des clusters et des NCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ont été conjointement encapsulés dans des nanoparticules de silice par un procédé de microémulsion eau-dans-huile. L'objectif étant

d'obtenir des objets de taille centrée autour de 50 nm. Nous nous sommes basés sur les précédents travaux développés dans l'équipe CSM<sup>13, 20-22</sup> pour le choix du système de la microémulsion permettant de synthétiser des NPs ayant des architectures complexes.

### 2.3.1. La microémulsion eau-dans-l'huile

Une condition indispensable pour utiliser les nanoparticules dans des applications de biotechnologie, est d'avoir une taille inférieure à 50 nm<sup>23</sup>. Le procédé le plus adapté pour synthétiser de façon reproductible des NPs ayant à la fois une petite taille et des architectures complexes est la microémulsion inverse eau-dans-huile.

#### 2.3.1.1. Définitions et avantages de la microémulsion eau-dans-l'huile

Les microémulsions sont des dispersions de type «liquide–liquide». En prenant l'eau et l'huile comme phases de référence, deux cas peuvent être distingués : les microémulsions huile dans eau, (H/E), pour lesquelles l'eau constitue le milieu extérieur continu et leurs symétriques c'est-à-dire eau dans huile, (E/H), pour lesquelles l'huile est le milieu dispersant. Le terme microémulsion est utilisé aujourd'hui pour désigner un système monophasique dans lequel un tensioactif rend possible la coexistence, à l'échelle nanométrique, des phases eau et huile. Contrairement aux émulsions, les microémulsions sont thermodynamiquement stables. La taille et la morphologie de la phase dispersée ainsi que les propriétés macroscopiques de la microémulsion comme la stabilité, la viscosité ou la conductivité sont principalement gouvernées par deux types de variables<sup>24</sup>:

- Les variables de composition : pourcentages relatifs des trois constituants principaux du système à savoir la phase aqueuse, la phase huileuse et le(s) tensioactif(s).
- Les variables de formulation : nature du tensioactif et de l'huile, force ionique de l'eau, température, par exemple.

Une molécule est dite tensioactive lorsqu'elle est capable d'abaisser la tension superficielle ou interfaciale entre deux milieux (liquide/gaz, liquide/liquide, liquide/solide). Elle favorise l'affinité de deux phases non miscibles et dans certains cas la dispersion de l'une dans l'autre. Ce comportement typique des tensioactifs est dû à leur caractère amphiphile. Leur structure est constituée d'une partie soluble dans des solvants aqueux et d'une autre partie présentant une forte affinité pour les solvants organiques. Elles vont s'intercaler à l'interface eau/huile, les têtes polaires restant au contact de l'eau et les queues lipophiles au contact de l'huile favorisant ainsi la dispersion d'un des liquides dans l'autre.

Le diagramme ternaire eau/tensioactif/huile de la Figure 2.9 montre qu'à faible proportion de tensioactif et aux fortes concentrations d'huile, il se forme des agrégats sphériques ou cylindriques appelés micelles inverses. Symétriquement, aux fortes concentrations d'eau, il se forme des agrégats sphériques ou cylindriques appelés micelles directes constitués d'huile stabilisée par une couche interfaciale de tensioactif. Avec l'augmentation de la concentration



en tensioactif, d'autres structures de dimensions supérieures apparaissent. Ce sont les structures lamellaire, cubique et hexagonale.

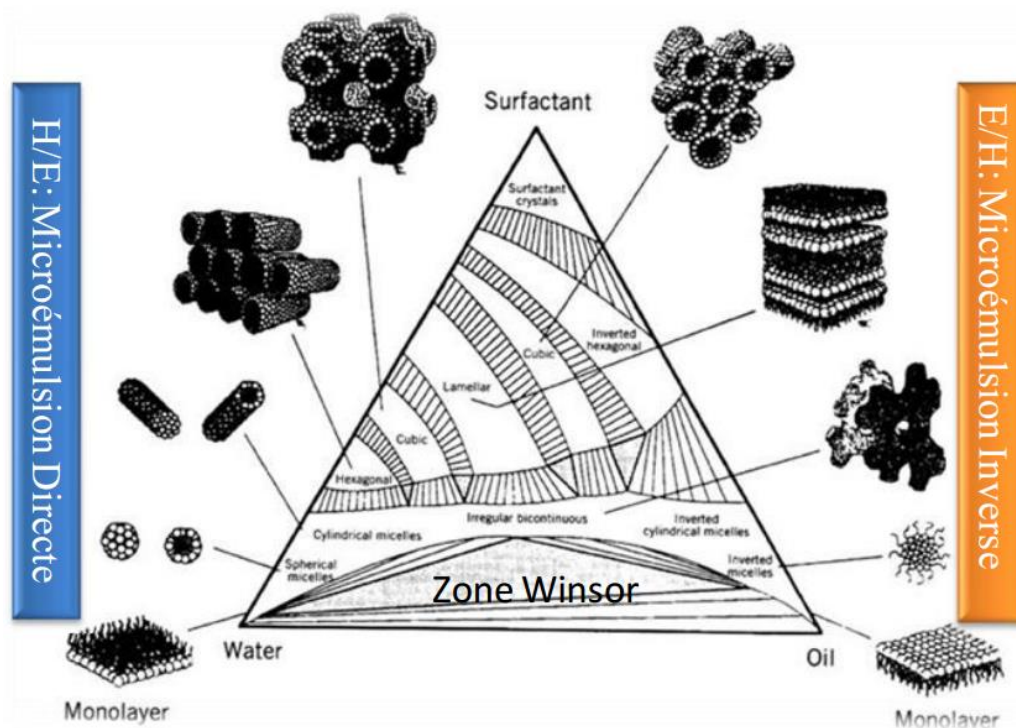


Figure 2.9 : Diagramme ternaire d'un mélange eau/huile/tensioactif<sup>25</sup>.

Les deux principales propriétés des microémulsions sont :

- Leur transparence, car elles sont optiquement isotropes et elles ont le même indice de réfraction dans toutes les directions de propagation de la lumière. De plus, la taille des micelles est inférieure à 50 nm donc selon la loi de Rayleigh discutée dans le chapitre 1, les microémulsions apparaissent transparentes dans le domaine du visible.

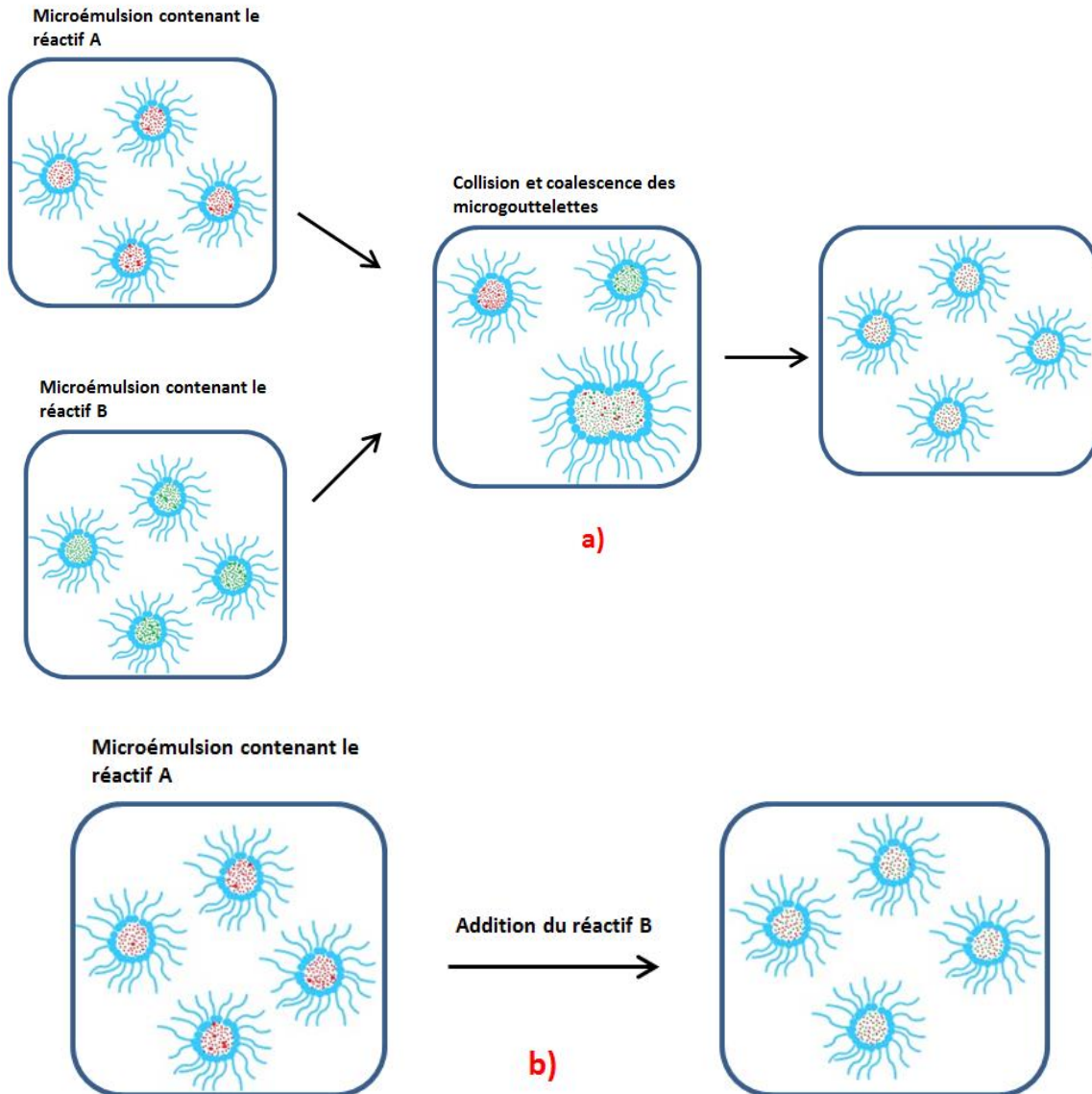
- Leur stabilité thermodynamique, car la tension interfaciale est fortement diminuée jusqu'à rendre l'énergie de Gibbs négative<sup>26</sup>. Il n'y a donc pas besoin d'apporter (beaucoup) d'énergie pour leur formation, une simple agitation suffit.

### 2.3.1.2. Préparation des nanoparticules

La microémulsion huile-dans-eau avec une structure interne comprenant des gouttelettes d'eau est la plus intéressante, car elle est formée de petits compartiments constitués de la partie hydrophile du tensioactif et remplis d'eau. A l'intérieur de ces gouttelettes hydrophiles, une certaine quantité de matériau soluble dans l'eau peut être dissoute. En fonction du tensioactif utilisé, ce système peut-être très sensible à la température en raison des propriétés physiques et chimiques de ses constituants. Par conséquent, il est très important dans le cas de la préparation des nanoparticules de choisir le système de microémulsion, qui doit être stable à la température ambiante ou à une température légèrement plus élevée (70 °C) en fonction du tensioactif utilisé.

Historiquement, il existe deux façons principales de préparation afin d'obtenir des nanoparticules multifonctionnelles *via* la microémulsion :

- En mélangeant deux microémulsions l'une contenant un réactif A et l'autre un réactif B (Figure 2.10 a))<sup>27</sup>.
- En rajoutant le réactif B directement dans la microémulsion contenant le réactif A (Figure 2.10 b)).



**Figure 2.10 :** Illustration des modes de préparation des particules par microémulsion : a) Par change intermicellaire ; b) ajout direct du 2<sup>ème</sup> réactifs.

L'échange intermicellaire montré dans la Figure 2.10 a) est dû au mouvement brownien des micelles induit par la chaleur et dont l'énergie cinétique est proportionnelle à  $k_B T$  ( $k_B$  est la constante de Boltzman et  $T$  la température). Cette collision entre les micelles inverse engendre un échange d'une partie de leurs contenus en formant des dimères. Après un temps d'échange caractéristique, le dimère se divise pour former deux micelles distinctes.



Par exemple, l'ajout d'un réducteur, par les voies 1 ou 2, à un sel métallique permet la précipitation d'un ou plusieurs NCs du métal correspondant. Cependant, ces deux voies sont limitées dans l'utilisation de concentrations faibles. En effet, de fortes concentrations conduisent à la destruction de la microémulsion et à une agrégation des NPs. A partir de la fin des années 90, il a été proposé une troisième voie qui consiste en l'utilisation d'une phase aqueuse complexe constituée directement d'une suspension colloïdale d'oxyde de fer<sup>21, 28</sup>. Ce procédé a été appelé ferrofluid-in-oil microemulsion<sup>29</sup>.

### 2.3.1.3. Choix des constituants de la microémulsion

Plusieurs paramètres dans la microémulsion doivent être contrôlés. Le choix des constituants est très important pour la synthèse des nanoparticules.

#### - La taille des microgouttelettes d'eau

Jusqu'à une certaine limite (< 80 à 100 nm), la taille finale des NPs dépendra beaucoup de la taille des gouttelettes dans la microémulsion. La taille des gouttelettes est influencée par le rapport eau/tensioactif noté  $\omega$ . Une augmentation de ce rapport à une concentration constante de tensioactif va augmenter le diamètre moyen des gouttelettes. Pileni et Lisiecki *et al.* ont rapporté<sup>30</sup> que la taille des nanocristaux de Cu préparés dans un système constitué d'AOT, de cyclohexane et d'eau a augmenté de 2 à 10 nm, lorsque  $\omega$  passe de 1 à 10. C'est dans cette phase aqueuse que sont solubilisés les précurseurs des NPs ou que les nanoparticules déjà pré-synthétisées sont introduites.

#### - La concentration du tensioactif

Lorsque la concentration d'eau et d'huile est maintenue constante, une augmentation de la quantité de tensioactif va augmenter le nombre de gouttelettes. Cela signifie que le nombre d'ions de réactifs par gouttelette va diminuer et par conséquent la taille des particules va diminuer aussi<sup>30</sup>. Plusieurs études ont montré que la taille des gouttelettes a une grande influence sur la taille des particules formées. Cependant, il n'y a pas de corrélation directe entre la taille des gouttelettes (de 10 à 100 nm) et la taille des particules obtenues. Comme la microémulsion est un système dynamique, le choix du tensioactif est très important pour contrôler l'élasticité des micelles ; en contrôlant la vitesse de croissance, ceci favorise la formation de particules homogène en taille. Il existe un très grand nombre de tensioactifs ioniques et non ioniques nous pouvons citer par exemple : dioctyl sulfosuccinate de sodium (AOT), la série des Triton X, la série des Brij®, l'Igepal CO-520, le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (CTAB), le dodécyl sulfate de sodium (SDS), etc. Parfois un co-tensioactif est utilisé afin d'augmenter la fluidité interfaciale.

#### - La phase huileuse

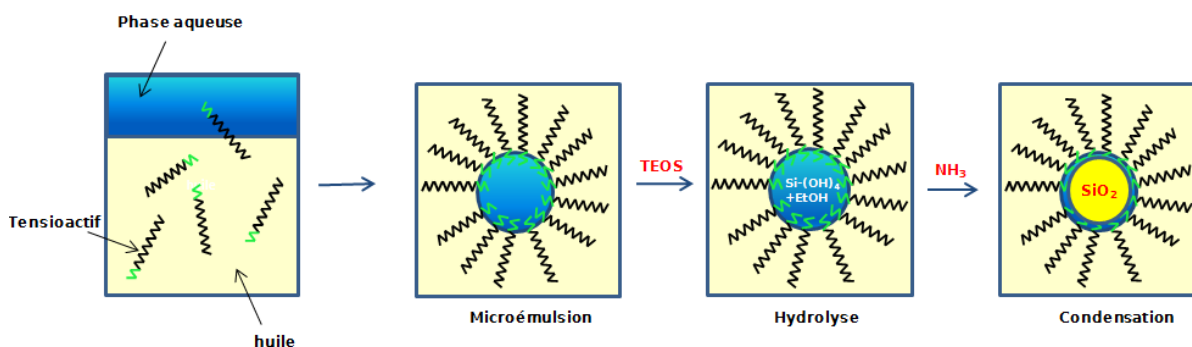
En général, la phase huileuse la plus utilisée est le cyclohexane ou l'heptane. Son influence est moins importante que les deux autres facteurs cités ci-dessus. Son choix va surtout dépendre de son affinité avec le tensioactif ainsi que de sa relative toxicité.

### 2.3.1.4. La silice via la méthode de microémulsion

Les composés à base de silice sont généralement synthétisés par le procédé sol-gel. Comme déjà mentionné, le procédé sol-gel classique ne peut pas donner une morphologie régulière ; pour pouvoir obtenir des nanocomposites à base de silice avec une taille, une forme sphérique et une architecture contrôlée, deux options peuvent être proposées: la méthode de Stöber et le procédé de microémulsion inverse. Comme nous l'avons déjà énoncé au chapitre précédent, la méthode Stöber permet l'obtention d'une bonne morphologie sphérique sur une très large gamme de taille.

Cependant, pour obtenir des nanocomposites à base de silice à plusieurs composants et avec une architecture complexe, la microémulsion inverse semble être une option plus séduisante.

Suite aux travaux pionniers de Yanagi *et al.* en 1986, Yamauchi *et al.* ont montré la possibilité de synthétiser des nanoparticules de silice de taille inférieure à 100 nm, par microémulsion<sup>31</sup>. Ces travaux ont été suivis très rapidement par ceux d'Espiard *et al.*<sup>32</sup> et Arriagada *et al.*<sup>33</sup>. Depuis, cette méthode est en plein essor à cause de sa simplicité et de son efficacité. La Figure 2.11 illustre le mécanisme de formation des nanoparticules au sein des micelles inverses via la microémulsion eau-dans-huile.



**Figure 2.11** : Illustration de la synthèse de nanoparticules de silice par microémulsion eau-dans-huile.

Le TEOS est d'abord solubilisé dans la phase huileuse, ensuite il subit une hydrolyse par contact avec les micelles inverses. Une fois hydrolysés, ces monomères de silice passent en phase aqueuse ; l'étape d'hydrolyse se fait par catalyse acide ou basique. Ensuite ils vont se condenser pour former une nanoparticule. A noter que l'étape de condensation nécessite une catalyse basique pour pouvoir obtenir des nanoparticules sphériques dans des temps relativement courts. Dans nos manipulations, ce pH basique est assuré par l'addition de l'ammoniaque. D'autres bases peuvent également être utilisées tels la soude (NaOH) ou l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH). Après un temps de réaction bien défini, la microémulsion est déstabilisée par ajout d'un grand volume d'éthanol et ainsi les nanoparticules seront récupérées et lavées par centrifugation. Cette étape de lavage est généralement assez contraignante compte tenu de la quantité importante de tensioactifs utilisés.

## 2.3.2. Nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ synthétisées par microémulsion

### 2.3.2.1. Diagramme ternaire : phase aqueuse/heptane/Brij®30

Dans ces travaux de thèse, les nanoparticules ont été synthétisées dans le système eau/heptane/Brij®30. Ce choix a été basé sur des travaux précédents<sup>21</sup> menés au sein de l'équipe Chimie du Solide et des Matériaux où ils ont utilisé ce système pour encapsuler des clusters à base de  $\text{Mo}_6$  et  $\text{Re}_6$  dans des billes de silice<sup>7, 34</sup>. Le Brij®30 qui joue le rôle de tensioactif a pour formule générale  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$  (Figure 2.12) ; ses principaux avantages sont qu'il est non-ionique, donc peu sensible au pH et aux espèces ioniques dans la phase aqueuse et ne nécessite pas l'utilisation d'un cotensioactif. La seule limite est qu'il faut maintenir la température inférieure à  $25^\circ\text{C}$  sinon il y a un risque d'inversion de phase. Le *n*-heptane a une faible toxicité ce qui justifie son choix en tant que phase huileuse.

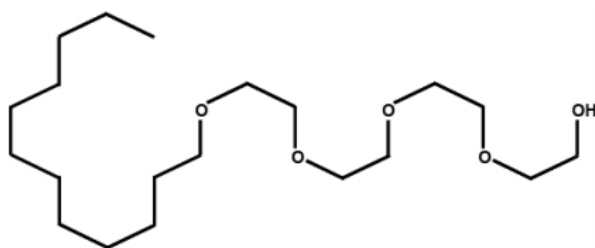


Figure 2.12 : Représentation du tensioactif Brij® 30.

La Figure 2.13 montre le domaine de microémulsion dans le diagramme ternaire établi par Aubert *et al.*<sup>13</sup>. A température ambiante ils ont fait varier les proportions heptane/Brij®30 puis ils ajoutent à ces mélanges de petites fractions d'eau jusqu'à l'apparition d'une turbidité visible à l'œil. La dernière fraction d'eau ajoutée avant l'apparition de la turbidité persistante a été considérée comme la limite du domaine de microémulsion.

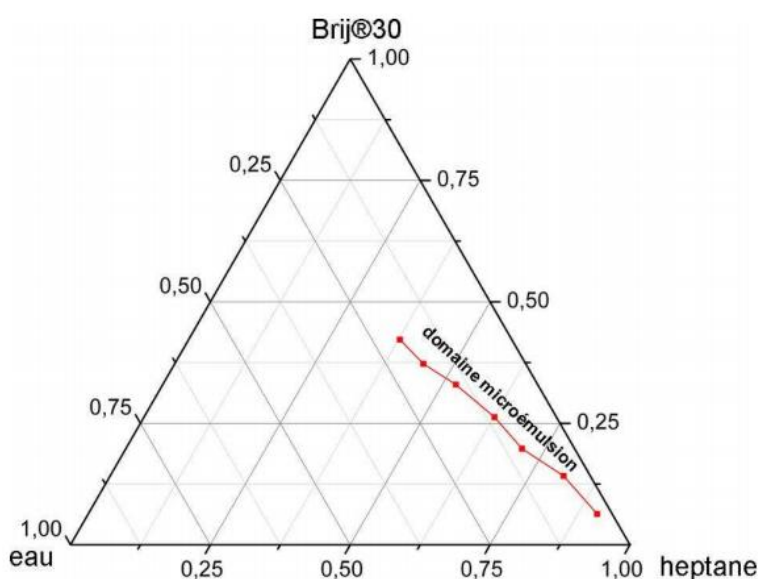


Figure 2.13 : Diagramme ternaire du système eau/heptane/Brij® obtenu à température ambiante. La ligne représente le domaine de microémulsion. Les compositions sont indiquées en fractions massiques<sup>13</sup>.

### 2.3.2.2. Mode opératoire

Les travaux au sein de notre équipe ont permis de synthétiser des NPs de cluster@SiO<sub>2</sub> en suivant le protocole illustré dans la Figure 2.14. D'abord la phase huileuse (*n*-heptane) est mélangée avec le tensioactif Brij®30 ensuite la phase aqueuse contenant une forte concentration de clusters d'éléments de transition hautement dispersés et l'ammoniaque (28% dans l'eau) est rajoutée. Après 1 heure d'agitation, le TEOS est additionné. Après lavage et centrifugation, les nanoparticules sont obtenues.

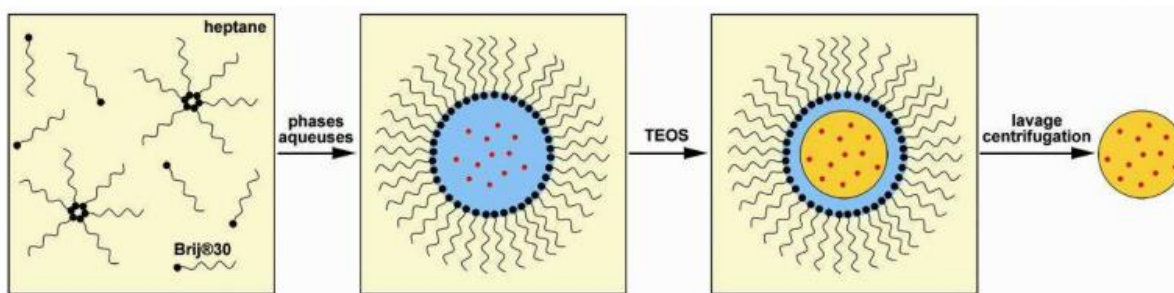


Figure 2.14 : Illustration du mode opératoire de la synthèse des nanoparticules de cluster@SiO<sub>2</sub> par microémulsion eau-dans-huile<sup>13</sup>.

Comme il a déjà été indiqué dans le chapitre 1, les applications visées aujourd'hui sont de plus en plus complexes d'où la nécessité de synthétiser, en grandes quantités, des matériaux multifonctionnels monodisperses, par une méthode simple et hautement reproductible. Basé sur la simplicité du procédé de microémulsion inverse pour les composés à base de silice, le but de cette thèse était de synthétiser des NPs multifonctionnelles combinant à la fois des propriétés magnétiques et luminescentes (MLPs) ou plasmoniques et luminescentes (cf. Chapitre 3).

La conception, la synthèse et la caractérisation des nanoparticules magnétiques-luminescentes (MLPs) ont été de plus en plus étudiées au cours de la dernière décennie. En effet, l'association de deux entités distinctes qui possèdent indépendamment des propriétés magnétiques et luminescentes dans une seule nanoparticule est d'un grand potentiel dans le domaine des nanobiotechnologies et de la nanomédecine. De telles nanoparticules hybrides bimodales sont particulièrement appropriées pour des applications de la bioimagerie *in vitro* et *in vivo* telles que l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la microscopie de fluorescence, le suivi des cellules, la séparation magnétique et la visualisation, ainsi que pour les techniques de diagnostics simultanées et les techniques thérapeutiques<sup>35</sup>.

Plusieurs approches sont décrites dans la littérature pour développer ces MLPs. Par exemple, de nombreuses méthodes indiquent la co-encapsulation de nanocristaux magnétiques (MNCs) avec des quantum dots (QDs), des colorants organiques, des complexes luminescents dans des coquilles de silice<sup>36-49</sup>, des micelles<sup>50-52</sup>, ou une matrice de polymère<sup>53-55</sup>. D'autres approches ont consisté en un assemblage direct des QDs avec les MNCs via des groupes fonctionnels spécifiques<sup>56</sup>, des interactions électrostatiques<sup>57</sup>, la nucléation des QDs<sup>58-60</sup> à la surface des MPs, ou par assemblage couche-par-couche<sup>45, 61</sup>. De même, la formation de MNCs a également été possible par la fonctionnalisation des surfaces de MNCs

avec des ligands organiques luminescents<sup>62</sup>. Cependant, plusieurs questions doivent encore être abordées avant le contrôle parfait et reproductible de la synthèse des MLPs en grande quantité pour que des applications biologiques puissent être atteintes. Cela inclut le contrôle de la taille du nano-objet final, l'augmentation de leur stabilité en solution, l'optimisation des propriétés optiques du proche infrarouge (NIR), la simplification des procédures expérimentales, l'augmentation de leur pénétration dans les tissus et la diminution de leur cytotoxicité<sup>19</sup>.

La Figure 2.15 montre les architectures des nanoparticules de silice que nous avons envisagé de réaliser au cours de ce travail de thèse. Notre but était de réaliser des structures bifonctionnelles et atteindre des structures multifonctionnelles.

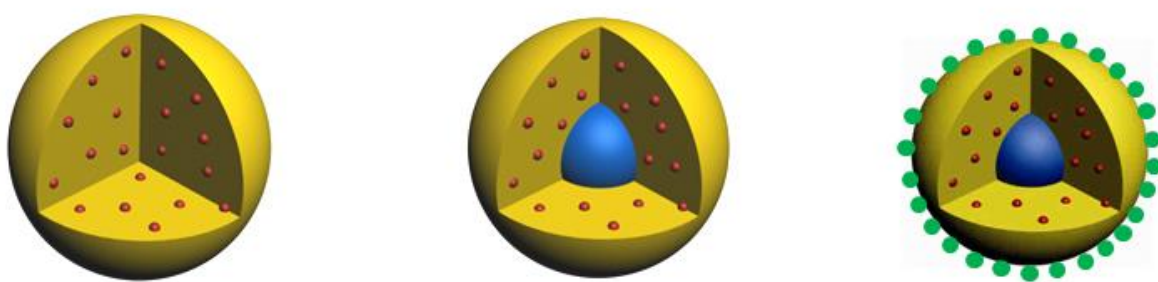


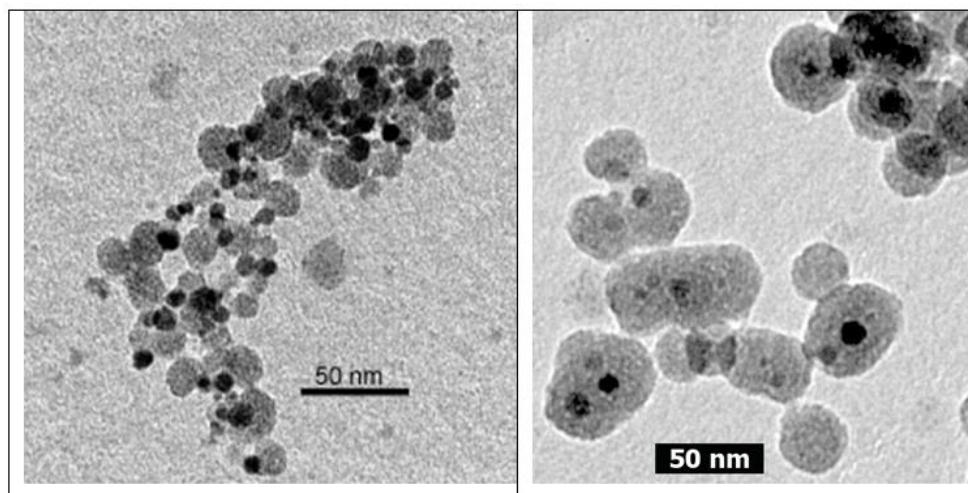
Figure 2.15 : Architectures de nanoparticules de silice fonctionnelles.

#### NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mo}_6\text{@SiO}_2$

Une partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec Nicolas Nerambourg, chercheur post-doctorant (projet ANR Clustop, 2011-2012, 12 mois).

Ici, nous présentons une méthode simple, polyvalente et efficace basée sur des nanoparticules de silice incorporant des MNCs et des entités nanométriques luminescentes  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  de cluster. Les nanocristaux magnétiques ont été synthétisés selon la méthode proposée par Sun *et al.* (paragraphe 2.2.2.). Il a été démontré très récemment par Y. El Mendili *et al.* que les NCs de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , formés par cette méthode, se transforment peu à peu à l'air ou lors du procédé de peptisation en maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>63</sup>. Des MNCs de 6, 10.5 et 15 nm ont été synthétisés.

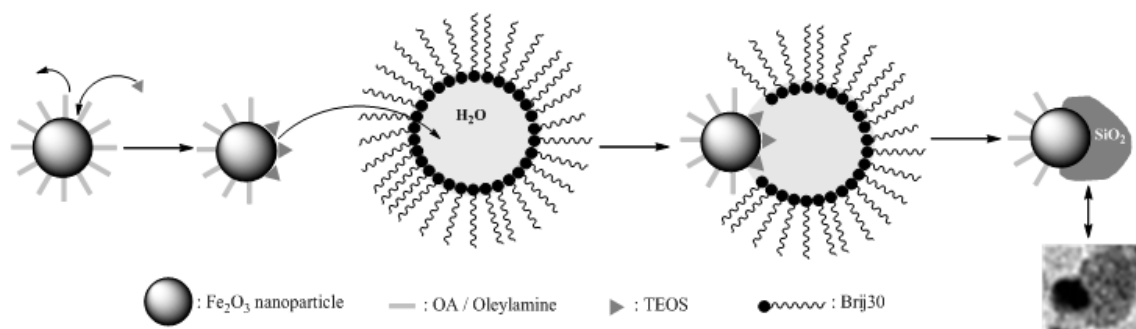
Avant la mise au point de notre nouveau protocole expérimental, les NCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  étaient utilisés directement en suspension dans un solvant organique (le cyclohexane) après une étape de purification par précipitation-centrifugation. Ils étaient simplement ajoutés à la phase huileuse (le *n*-heptane) de la microémulsion, juste avant d'ajouter la phase aqueuse contenant le sol de clusters. Malgré le fait que la microémulsion ne semblait pas être déstabilisée, l'incorporation des nanocristaux magnétiques à l'intérieur des billes de silice n'était pas efficace, comme nous pouvons l'observer sur les images MET présentées sur la Figure 2.16. Les nanoparticules obtenues sont plus ou moins asymétriques, non monodisperses et souvent les MNCs sont situés à la surface des billes de silice (Figure 2.16 gauche).



**Figure 2.16** : Clichés MET de NCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mo}_6\text{@SiO}_2$  avec (à gauche) et sans (à droite) excès de ligands entourant les NCs  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Le diamètre des MPs est de 9 nm.

De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence le fait que les molécules de TEOS hydrolysées peuvent remplacer les ligands hydrophobes existant à la surface des MNCs, facilitant ainsi leur incorporation dans les microgouttelettes d'eau de la microémulsion et par conséquent la condensation du TEOS autour.

Les expériences décrites dans la littérature sont principalement réalisées avec des « quantum dots » (QDs) enrobés avec des ligands hydrophobes tels que l'oxyde de trioctylphosphine, l'acide oléique ou les amines à longue chaîne<sup>64</sup>. Les résultats obtenus dans notre cas soutiennent l'idée que l'échange des ligands n'est pas total ; seulement une partie des ligands à la surface des nanocristaux magnétiques peut être échangée par le TEOS, conduisant à une croissance asymétrique de la silice, telle que représentée dans la Figure 2.17.



**Figure 2.17** : Représentation schématique de la croissance asymétrique des billes de silice.

Pour confirmer cette hypothèse et pour faciliter l'incorporation des nanocristaux magnétiques à l'intérieur des microgouttelettes d'eau, la même expérience a été réalisée en éliminant l'excès de ligands par plusieurs cycles de précipitation/dispersion (acétone/cyclohexane). Ces MNCs ne sont plus stables dans le cyclohexane, mais sont toujours stables dans le mélange heptane/tensioactif de la microémulsion. Enfin, ils sont incorporés dans les billes de silice (Figure 2.16 droite), mais l'encapsulation reste



inhomogène. Nous avons réalisé les mêmes expériences à plusieurs reprises et les résultats ont été différents à chaque fois, montrant le manque de reproductibilité de l'expérience.

En nous basant sur ces résultats, nous avons conclu que dans notre cas, les ligands hydrophobes sont les principaux points limitants de nos expériences. Nous avons donc procédé à un « nettoyage » et une peptisation de la surface des nanocristaux par une attaque acide avant leur transfert dans la microémulsion (cf. paragraphe 2.2.3). Les ligands à la surface des nanocristaux sont dans ce cas totalement éliminés et les groupes  $^+\text{OH-H}$  sont générés à leur place, permettant le transfert et la stabilisation des MNCs dans des milieux aqueux acides.

Pour encapsuler simultanément les clusters d'éléments de transitions et les particules magnétiques, il existe une seule stratégie. Grasset *et al.* ont synthétisé *ex situ* les éléments à encapsuler ensuite ils les ont introduit dans la microémulsion sous forme de colloïdes aqueux<sup>21</sup>. Actuellement cette approche est la plus répandue. Nous allons adopter dans la suite de mon travail de thèse cette approche de synthèse.

Le point essentiel de la technique de la microémulsion inverse eau-dans-huile (E/H) est la stabilité du système, en particulier lorsque différents types d'espèces doivent être incorporés dans une même nanoparticule de silice. Il semble évident dans notre cas que l'agrégation d'unités de clusters, ou des MNCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ou les interactions fortes entre les unités de clusters et les MNCs  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au cours de la microémulsion pourraient causer la déstabilisation du système. Par conséquent, la concentration des différentes espèces, ainsi que leur ordre d'addition dans la microémulsion sont les deux points clés fondamentaux à déterminer.

### Mode opératoire

Le mode opératoire est illustré dans la Figure 2.18. Dans notre synthèse, le *n*-heptane a été utilisé comme phase huileuse, le Brij®30 en tant que tensioactif, le tétraéthoxysilane (TEOS) en tant que précurseur de silice et la phase aqueuse a été constituée à la fois de la solution de clusters et de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . D'abord, la microémulsion a été créée en ajoutant lentement une suspension aqueuse de MNCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fraîchement peptisée (~13 mg dans 750  $\mu\text{L}$  d'eau) à un mélange d'heptane (23,5 mL) et Brij30 (7,5 mL). Lorsqu'une parfaite homogénéité de la microémulsion est atteinte, un sol de cluster a été ajouté lentement. Ce sol a été obtenu par la solubilisation du composé de cluster  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  dans un mélange EtOH:H<sub>2</sub>O (1: 1 en ratio de volume). Les clusters sont d'abord mélangés avec de l'éthanol avant d'ajouter l'eau pour solvater les unités de clusters par des molécules EtOH. Ce point est important parce que les clusters ne sont généralement pas stables dans l'eau, mais ils le sont dans un mélange d'EtOH/H<sub>2</sub>O. Ensuite, nous avons ajouté une solution d'ammoniaque aqueuse (28%, 200  $\mu\text{L}$ ). Une fois la microémulsion devenue limpide et transparente, le TEOS (1 mL) a été ajouté et le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 72 h. Le TEOS est alors hydrolysé par catalyse basique. A noter que l'augmentation du pH n'a pas provoqué la précipitation des clusters grâce au caractère confiné des micelles contrairement à ce qui se passe en milieu homogène. La microémulsion a ensuite été déstabilisée par addition d'un grand volume

d'éthanol (40 mL) et les MLPs ont été purifiées par plusieurs cycles de précipitation / de remise en suspension par centrifugation pour éliminer les molécules de tensioactifs et les agrégats formés au cours de la microémulsion.

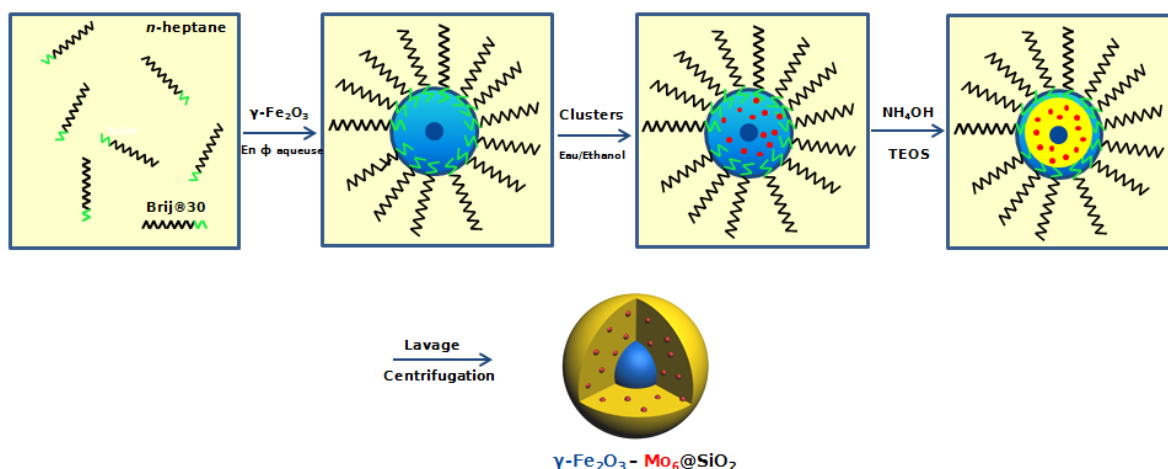


Figure 2.18 : Illustration du mode opératoire de la synthèse de nanoparticules  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mo}_6\text{@SiO}_2$ .

Comme indiqué précédemment, une étape indispensable dans toutes les synthèses de nanoparticules faites au cours de cette thèse a été l'étape de lavage par centrifugation. Le lavage et la dispersion des nanoparticules sont une étape très délicate dans ce type de synthèse. Après déstabilisation de la microémulsion, une grande partie du tensioactif s'adsorbe à la surface des nanoparticules, provoquant ainsi leurs agglomérations et leurs précipitations. Il est donc nécessaire d'éliminer ce tensioactif pour pouvoir disperser nos nanoparticules en phase aqueuse. Pour cela nous avons utilisé des cycles de centrifugation avec des accélérations pouvant aller jusqu'à 40000 g. Dans cette manipulation, la purification des nanoparticules bi-modales a été réalisée par plusieurs cycles de centrifugation/dispersion. Premièrement, la microémulsion est déstabilisée par l'addition de 40 mL d'EtOH et centrifugée à 15000 g pendant 10 minutes. Le surnageant est éliminé et le précipité est dispersé dans 40 mL d'EtOH par ultrason avant d'être centrifugée à nouveau à la même vitesse. Après cela, 5 cycles de centrifugation/dispersion dans de l'eau (40 mL) à 40000 g pendant 30 minutes sont appliqués pour éliminer tout l'agent tensioactif. Afin de déterminer le nombre de cycle minimum à réaliser, la présence de tensioactif a été suivie par RMN<sup>13</sup>. Entre chaque étape de centrifugation, les NPs sont remises en suspension dans de l'eau par ultrason. Une dernière centrifugation (10000 g, 10 minutes) est appliquée pour éliminer tous les agrégats formés pendant le processus d'encapsulation. Enfin, les MLPs de  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  sont dispersées dans 20 mL d'eau.

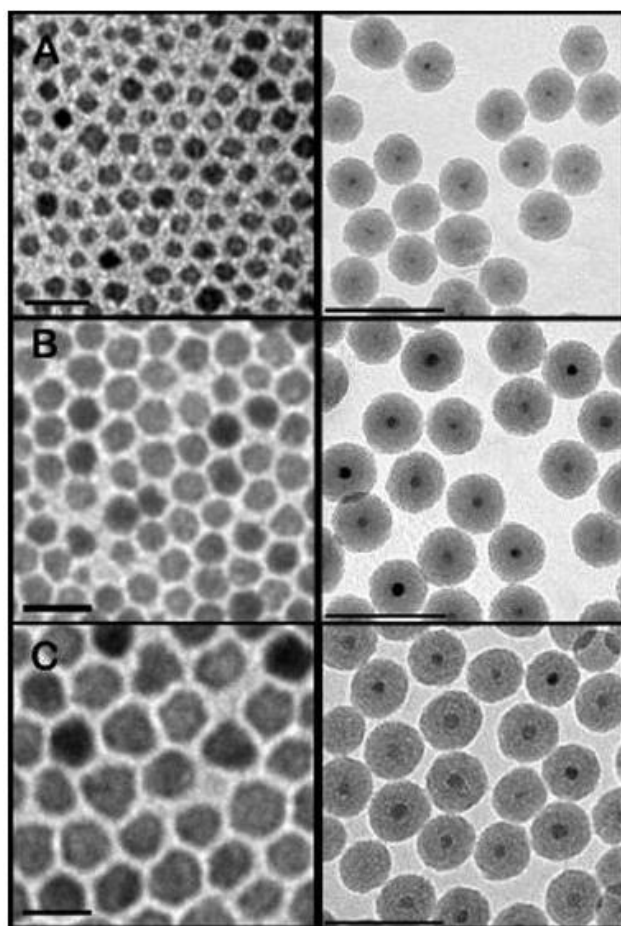
### 2.3.3. Caractérisations des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$

Afin de caractériser les MLPs obtenues, nous avons mené une étude structurale pour en étudier la taille et la morphologie. Ensuite, une étude détaillée des propriétés optiques des clusters d'éléments de transition ainsi que des propriétés magnétiques des nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a été entreprise.



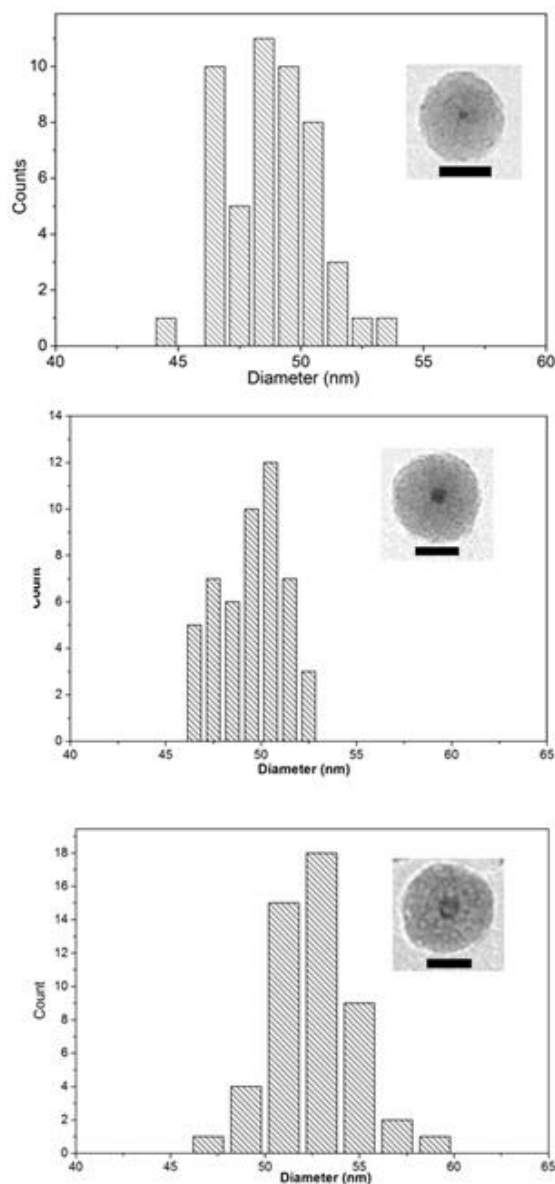
### 2.3.3.1. Propriétés structurales

La Figure 2.19 montre les clichés TEM des trois tailles différentes des nanocristaux magnétiques et les MLPs de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  correspondantes. Ces dernières sont monodisperses et présentent une morphologie parfaitement sphérique avec un diamètre moyen de 53, 50 et 45 nm pour une largeur de cœur magnétique de 15, 10,5 et 6 nm respectivement. Les cœurs magnétiques sont toujours localisés au centre de la matrice sphérique de silice, et en utilisant la concentration appropriée, il n'y a presque pas de billes de silice vides. L'épaisseur de l'écorce de silice autour de nanocristaux magnétiques est plus ou moins la même (18-20 nm) indépendamment de la taille des MNCs. Cela signifie que l'épaisseur de la silice est exclusivement commandée par la quantité de TEOS et le temps de condensation des molécules hydrolysées correspondantes comme attendu. Ces paramètres ont été maintenus constants pour toutes les synthèses et la procédure expérimentale est parfaitement reproductible, ce qui conduit à la même taille et la même monodispersité d'un lot à un autre. Cette reproductibilité est un résultat important et nous conforte dans le choix du procédé de microémulsion comme méthode de synthèse. D'autres expériences ont été réalisées pour encapsuler plusieurs nanocristaux magnétiques en augmentant la concentration de ces dernières. A ce jour, le résultat a été une déstabilisation totale de la microémulsion.



**Figure 2.19 :** Clichés MET des MNCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a) 6 nm, (b) 10.5 nm, (c) 15 nm (la barre d'échelle correspondante est de 20 nm) et des nanoparticules hybrides de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$  correspondantes (barre d'échelle : 100 nm).

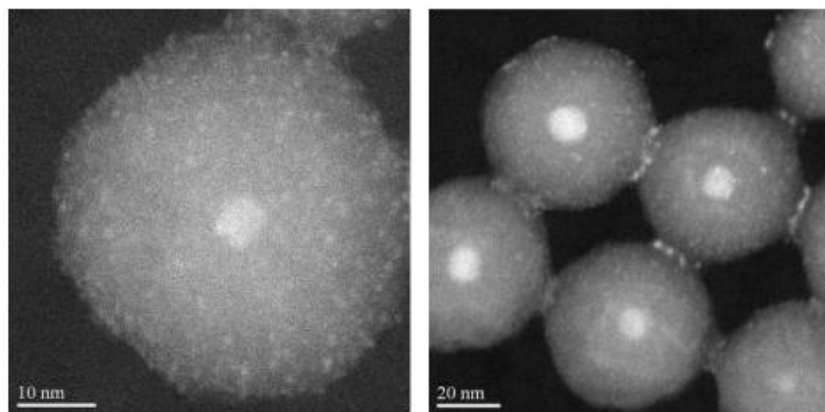
La taille moyenne des billes bifonctionnelles obtenues étant aux alentours de 50 nm, elles sont potentiellement utilisables pour des applications dans le domaine de la nanobiotechnologie et la nanomédecine<sup>23, 65</sup>. Les diamètres sont mesurés manuellement en choisissant 200 nanoparticules aléatoirement sur plusieurs images MET. Les résultats de ces mesures sont présentés sous forme de pourcentage de population, ce qui donne une indication sur la distribution en taille des nanoparticules (Figure 2.20).



**Figure 2.20 :** Distribution en taille des MLPs  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ . La barre d'échelle des images TEM est de 25 nm. Les MLPs ont un diamètre moyen (de gauche à droite) de: 45, 50 et 53 nm.

Néanmoins, la microscopie électronique à transmission conventionnelle ne permet pas de distinguer les clusters au sein des nanoparticules de silice. En effet, la taille nanométrique de ceux-ci se situe généralement en dessous de la résolution limite d'un microscope électronique à transmission classique (dans notre cas il s'agit d'un MET avec une tension d'accélération de 120 kV et la source d'électrons est un filament de tungstène).

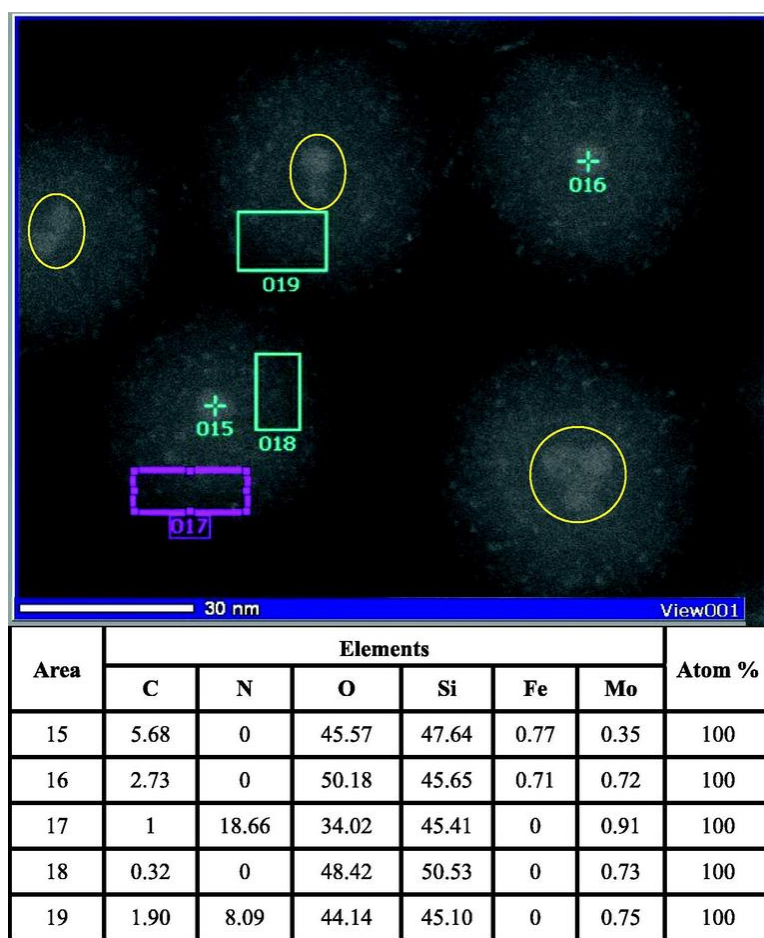
Pour cela, les nanoparticules de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  ont également été observées par la microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre et par détection annulaire des électrons diffusés aux grands-angles (HAADF-STEM) sur un microscope haute résolution qui est le seul outil approprié pour visualiser les unités de clusters à l'intérieur de la matrice de silice (Figure 2.21). Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Gilles Patriarche au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN-CNRS) dans le cadre du projet ANR CLUSTOP. En effet, en détectant les électrons dispersés aux grands-angles, cette technique fournit des images de Z-contraste, car les atomes ayant les numéros atomiques les plus élevés dispersent plus d'électrons à un angle élevé que les atomes avec des numéros atomiques inférieurs. Ainsi, grâce à la grande différence du numéro atomique compris entre les clusters et les atomes de Si ou O de la matrice de silice et grâce à la résolution spatiale élevée du STEM, il est possible de visualiser les unités de clusters à l'intérieur des nanoparticules. Dans la Figure 2.21, les unités de clusters apparaissent comme des taches claires ou lumineuses dispersées dans tout le volume des nanoparticules. Il est à noter que les cœurs magnétiques sont également visibles au centre des nanoparticules.



**Figure 2.21** : Images HAADF-STEM des MLPs de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  avec un cœur magnétique de 6 nm (à gauche) et 10.5 nm (à droite). Les clusters apparaissent sous la forme de petites taches claires.

Les images HAADF-STEM mettent également en évidence la présence de clusters à la surface des nanoparticules. Il est fort probable que bien que ces clusters ne jouissent pas de la protection apportée par l'écorce de silice, ils puissent potentiellement être utiles. En effet, lors de l'irradiation, ces unités de clusters peuvent interagir avec l'oxygène moléculaire et se relaxer grâce à la formation de l'oxygène « singulet ». Ceci pourrait être particulièrement intéressant pour des applications de thérapie photodynamique (PDT)<sup>14</sup>.

Afin de confirmer sans ambiguïté que les points plus clairs observés dans les images HAADF-STEM correspondent aux unités de clusters et non à des tâches irrégulières liées à la présence de rugosité, de porosité ou simplement à la technique STEM, des analyses élémentaires EDX ont été effectuées à différents endroits des MLPs (Figure 2.22). La composition chimique résultante indique clairement la présence de molybdène dans la totalité du volume de la matrice de silice, tandis que les MNCs de fer ne sont détectés que dans le centre des particules, où les nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont localisés.



**Figure 2.22 :** Analyses élémentaires EDX réalisées à différents endroits des MLPs. Les cercles jaunes indiquent la présence de plusieurs cœurs magnétiques dans la matrice de silice. Taille des nanoparticules magnétiques: 6 nm.

### 2.3.3.2. Propriétés optiques

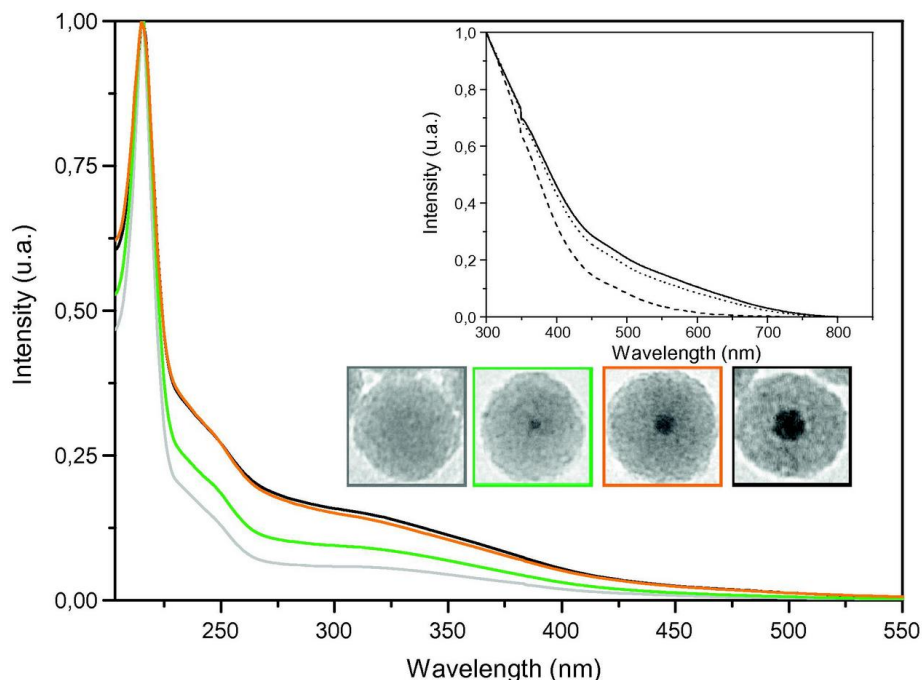
#### 2.3.3.2.1. Absorption des MLPs en fonction de la taille du cœur magnétique

L'effet de la taille du cœur magnétique sur les propriétés optiques des MLPs synthétisées a été étudié en détail. Les spectres d'absorption des nanoparticules de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$  et ceux des nanoparticules de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  avec différentes tailles de cœurs magnétiques sont présentés dans la Figure 2.23.

Les spectres ont été normalisés à 215 nm où la bande d'absorption correspondante est large en raison de l'absorption des unités de clusters. La présence des nanocristaux magnétiques ne provoque pas de changement ni de shift sur les bandes d'absorption des unités de clusters.

Néanmoins, l'influence des MNCs est visible par une augmentation de l'absorption entre 225 et 500 nm, lorsque la taille du cœur magnétique augmente. En effet, comme représenté dans l'encart de la Figure 2.23, l'absorption des nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mesurée séparément dans le cyclohexane, juste après leur synthèse, augmente avec leur taille.

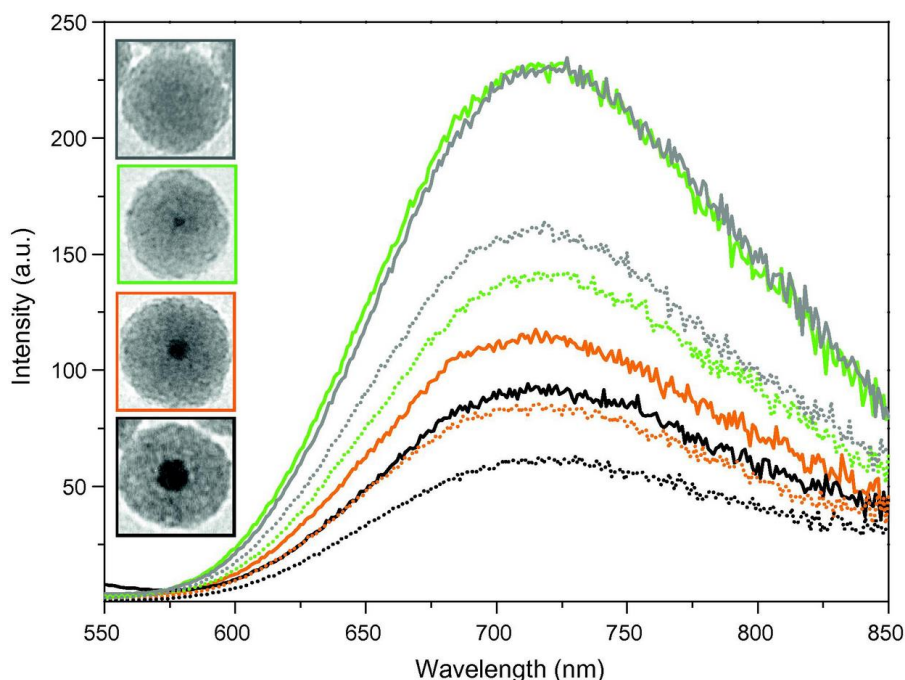
Les spectres d'absorption des MLPs sont par conséquent l'ajout de l'absorption des unités de clusters et des nanocristaux magnétiques, sans influence apparente de l'un sur l'autre.



**Figure 2.23 :** Spectres UV-Vis dans l'eau de [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]@SiO<sub>2</sub> (gris) et [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]@SiO<sub>2</sub> avec un cœur magnétique de 6 (vert), 10.5 (orange) et 15 nm (noir). Les spectres sont normalisés à 215 nm pour pouvoir comparer. L'encart montre l'absorption de 6 nm (ligne discontinue), 10,5 nm (ligne pointillée) et 15 nm (ligne continue) de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MNCs dans le cyclohexane.

### 2.3.3.2.2. Spectre d'émission avec et sans cœurs magnétiques

Comme déjà mentionnée, l'émission des unités de clusters Mo<sub>6</sub> est généralement éteinte ou « quenchée » en solution aqueuse en raison de la présence d'oxygène moléculaire et de la formation d'oxygène singulet<sup>14</sup>. Aubert *et al.* ont déjà démontré que l'intégration des unités de clusters dans une matrice de silice empêche dans une certaine mesure ce processus d'extinction, la silice agissant potentiellement comme une barrière protectrice contre la diffusion de l'oxygène moléculaire<sup>34</sup>. Les spectres d'émission en solution aqueuse de nos nanoparticules de [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]@SiO<sub>2</sub> et ceux de [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]@SiO<sub>2</sub> enregistrés avant et après désoxygénation, sont présentés dans la Figure 2.24. Tous les échantillons ont été ajustés à la même concentration de clusters de molybdène tel qu'estimé par les analyses par couplage inductif à plasma par spectrométrie de masse (ICP-MS). Une solution aqueuse de cluster non désoxygénée ne présente pas de luminescence<sup>13</sup>.



**Figure 2.24 :** Spectres d'émission dans l'eau ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ) des nanoparticules de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]@\text{SiO}_2$  (gris) et  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]@\text{SiO}_2$  avec différentes tailles de cœurs avec (lignes pointillées) et sans oxygène (lignes continues).

Les spectres de luminescence ont d'abord été enregistrés dans les conditions ambiantes et immédiatement après désoxygénation avec un flux d'argon directement dans des cellules optiques pendant 2 h. Après ces 2 h de désoxygénation, l'intensité reste constante. Le montage expérimental étant le même, en première approximation, l'intensité de l'émission peut être directement comparée. Le diamètre moyen des billes de silice de haut en bas est de 38 (bille de silice), 45, 50 et 53 nm.

D'une part, l'effet d'extinction (ou quenching) en présence de l'oxygène est évident ; l'intensité de la luminescence de chaque échantillon diminue de 30 à 38% en présence d'oxygène, par rapport au même échantillon sans oxygène (Tableau 2.1). Cela signifie que l'écorce de silice ne protège pas totalement les clusters d'éléments de transition de l'effet de l'oxygène, qui peut diffuser à travers les pores de la silice. En outre, nous avons montré que les clusters sont dispersés de manière homogène dans la matrice de silice. Un certain nombre de clusters sont clairement localisés dans la partie extérieure des nanoparticules de silice ou encore à leur surface. Ces unités de clusters ne sont pas suffisamment protégées des molécules d'oxygène et par conséquent leur luminescence est annihilée.

D'autre part, la taille du cœur magnétique joue un rôle important sur l'intensité de la luminescence des clusters, même si leur présence dans le voisinage de ces clusters au sein de la matrice de silice ne provoque pas de changement observable sur le maximum de la longueur d'onde d'émission, centrée autour de 720 nm. Les spectres d'émission des échantillons après désoxygénation suggèrent que pour les plus petites nanoparticules magnétiques, l'intensité de luminescence des clusters n'est pas influencée, alors qu'elle diminue assez fortement en présence des MNCs ayant un diamètre de 10,5 et 15 nm.

**Tableau 2.1** : Intensité relative de la luminescence avec et sans oxygène de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$  et  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  avec les trois tailles différentes du cœur magnétique. L'intensité du composé  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$  sans oxygène a été prise comme référence. Les intensités relatives ont été calculées en intégrant la zone de spectre de luminescence entre 480 et 850 nm.

|   | Without O <sub>2</sub> | With O <sub>2</sub>                                  |
|---|------------------------|--|
| $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$   | 1                      | 0,7  |
| $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$ 1<br>Core size : 6 nm    | 1                      | 0,62   |
| $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$ 2<br>Core size : 10,5 nm | 0,51                   | 0,38<br>0,74 if compared to 2 without O <sub>2</sub> |
| $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$ 3<br>Core size : 15 nm   | 0,42                   | 0,27<br>0,64 if compared to 3 without O <sub>2</sub> |

Afin de quantifier l'effet de la taille du cœur magnétique sur l'intensité d'émission des clusters, la luminescence de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$ , en solution dégazée, a été prise comme référence et tous les échantillons ont été ajustés à la même concentration de clusters. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.1. L'inhibition partielle de l'émission en raison de la taille du cœur magnétique est de l'ordre de 50% et 60% pour des cœurs magnétiques de taille 10,5 et 15 nm respectivement alors qu'elle est très peu affectée par ceux ayant un diamètre de 6 nm. Leur intensité de luminescence correspond presque exactement à l'intensité de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$  après désoxygénation.

La diminution de l'intensité lumineuse des espèces luminescentes (colorants organiques ou quantum dots) provoquée par la proximité des nanocristaux magnétiques est bien connue<sup>66</sup>, mais pour autant que nous le sachions, c'est la première fois que l'influence de la taille des nanocristaux magnétiques individuels sur les propriétés photophysiques des entités luminescentes est étudiée.

Cette diminution est généralement attribuée à un transfert non radiatif ou à une forte absorption de la lumière incidente par les nanocristaux d'oxyde de fer. En ce qui concerne les spectres d'absorption des nanocristaux magnétiques dans la plage de 300-700 nm (en encart Figure 2.23), il apparaît évident que la lumière d'excitation à 450 nm est plus fortement absorbée lorsque la taille des MNCs est plus grande. Moins de photons sont par conséquent absorbés par les unités de clusters se trouvant à proximité des plus grands nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ce qui entraîne une diminution de l'intensité d'émission.

### 2.3.3.2.3. Temps de vie de la photoluminescence des NPs

Des expériences de comptage de photons uniques corrélées en temps (time-correlated single photon counting TCSPC) ont été réalisées à température ambiante, dans l'eau et dans des conditions aérées sur des NPs de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$  et  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$ , afin d'évaluer l'influence de la taille du cœur magnétique sur la durée de vie des clusters. Les



échantillons ont été excités à  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm et la luminescence est observée à  $\lambda_{\text{obs}} = 700$  nm. Ce travail a été réalisé en collaboration et sous la direction de Michel Mortier, directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie Paris Tech et partenaire sur le projet ANR CLUSTOP. Ces expériences ont été financées par le projet ANR CLUSTOP. Les données sont résumées dans le Tableau 2.2.

Pour chaque échantillon, trois durées de vies ont été obtenues et sont composées d'une longue (100-90  $\mu\text{s}$ ), une intermédiaire (50 à 30  $\mu\text{s}$ ) et une courte durée de vie (20 à 8,5  $\mu\text{s}$ ). Toutes ces durées de vies sont cohérentes les unes par rapport aux autres, sauf la troisième correspondant aux MLPs de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]@\text{SiO}_2$  contenant un cœur magnétique de 10,5 nm (20  $\mu\text{s}$  contre 8,5 à 10  $\mu\text{s}$  pour les deux autres). Cependant, le montage expérimental présente beaucoup d'incertitudes qui sont non négligeables compte tenu du grand nombre de paramètres (six paramètres différents). Des mesures sur la durée de vie des clusters encapsulés dans des billes de silice  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]@\text{SiO}_2$  avaient été rapportées à l'état solide<sup>7, 67</sup> et sont composées d'une longue composante (40  $\mu\text{s}$ ) attribuée à la phosphorescence des unités de clusters  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  et d'une courte composante ( $\sim 2$   $\mu\text{s}$ ) attribuée à des transferts d'énergie entre les unités de clusters eux-mêmes ou avec la matrice de silice. Ces valeurs différentes de celles présentées dans cette étude en raison probablement des différentes conditions expérimentales (condition à l'état solide vs condition de suspension).

**Tableau 2.2 :** Durée de photoluminescence des nanoparticules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  dans l'eau ( $\lambda_{\text{exc}}=450\text{nm}$  et  $\lambda_{\text{obs}}=700\text{nm}$ ).

|  | $t_1$ ( $\mu\text{s}$ ) | $A_1$ | $t_2$ ( $\mu\text{s}$ ) | $A_2$ | $t_3$ ( $\mu\text{s}$ ) | $A_3$ |
|--|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]@\text{SiO}_2$                             | 100                     | 0.083 | 30                      | 0.463 | 8.5                     | 0.454 |
| $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]@\text{SiO}_2$  | 90                      | 0.186 | 30                      | 0.397 | 10                      | 0.417 |
| Core size: 6 nm  |                         |       |                         |       |                         |       |
| $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]@\text{SiO}_2$ | 100                     | 0.141 | 50                      | 0.267 | 20                      | 0.592 |
| Core size: 10.5 nm   |                         |       |                         |       |                         |       |
| $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]@\text{SiO}_2$ | 100                     | 0.124 | 30                      | 0.34  | 10                      | 0.536 |
| Core size: 15 nm   |                         |       |                         |       |                         |       |

Les paramètres cinétiques ont été obtenus en ajustant les courbes de décroissance de la luminescence avec une équation contenant trois exponentielles comme suit:  $y = A_1e(-x/\tau_1) + A_2e(-x/\tau_2) + A_3e(-x/\tau_3)$ .  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  représentent le coefficient de pondération de chaque exponentielle. La somme de ces coefficients a été fixée à 1 pour éviter des résultats aberrants.

En outre, la déconvolution du spectre d'émission des unités de clusters  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  montre deux bandes d'émission distinctes correspondant à des états excités différents<sup>67, 68</sup>. Si nous prenons en compte ce qui a été mentionné et si l'on considère les interactions possibles des différentes entités (interactions entre les MLPs entre eux, entre les clusters, entre les clusters et la matrice de silice et enfin entre les clusters et les  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), une répartition pertinente des trois durées de vies obtenues est particulièrement délicate. D'autres expériences supplémentaires ont été réalisées au TSPC en changeant la longueur d'onde  $\lambda_{\text{obs}}$  ( $\lambda_{\text{obs}} = 675$  et

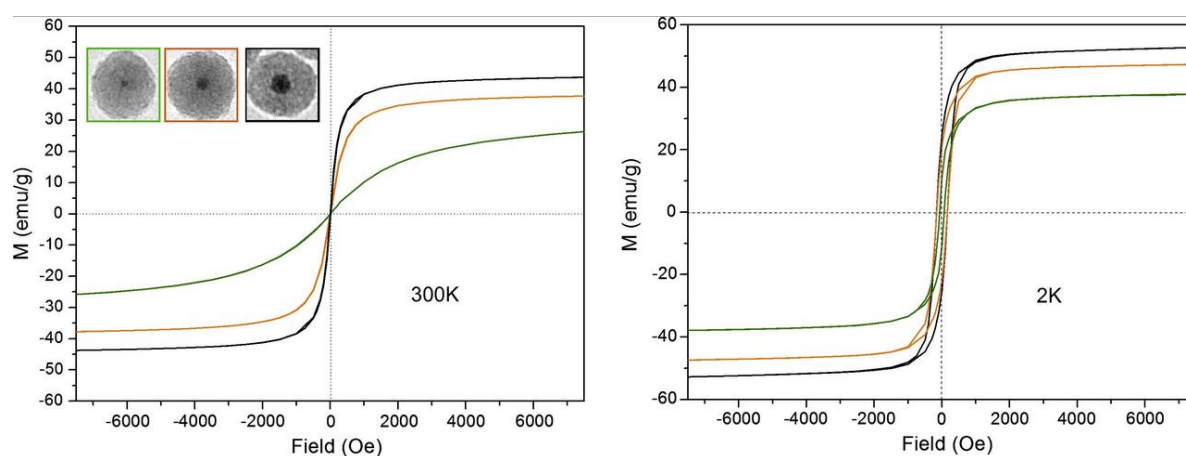


770 nm) sans apporter malheureusement plus d'informations. Cependant, sur la base des durées de vie mesurées indiquées dans le Tableau 2.2, nous pouvons supposer que les cœurs magnétiques n'ont pas une influence significative sur la durée de vie des unités de clusters.

### 2.3.3.3. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des différentes MLPs ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (pour Superconducting Quantum Interference Device) dans le service « mesures magnétiques » dirigé par Thierry Guizouarn de l'ISCR.

Les boucles d'hystérésis des échantillons ont été enregistrées à des températures de 2 et 300 K (Figure 2.25).



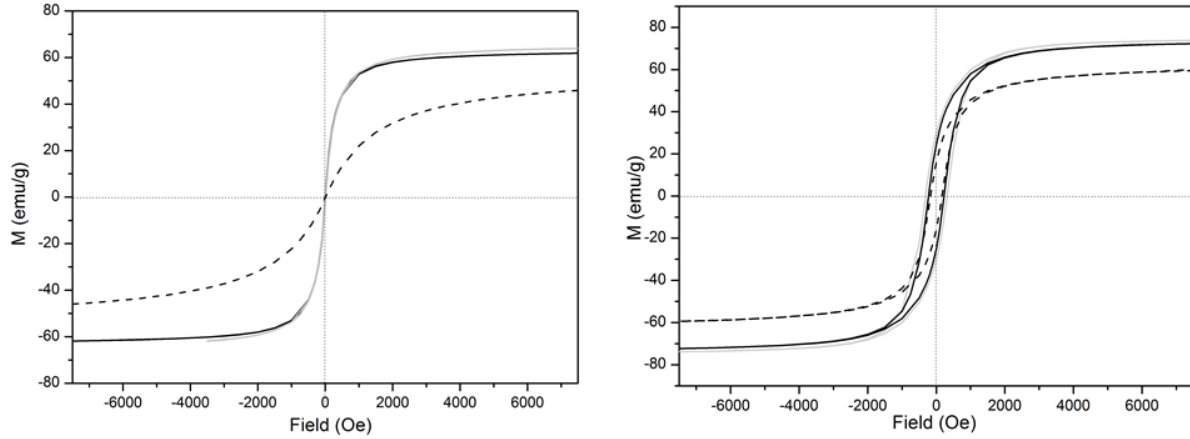
**Figure 2.25 :** Boucles d'hystérésis magnétique à 300 K (à gauche) et à 2 K (à droite) de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  NPs avec différentes tailles de cœur magnétique. Les données ont été normalisées en emu par gramme du contenu en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Les nanoparticules de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  ne présentent pas de coercivité ( $H_c$ ) ni de rémanence à 300 K, ce qui signifie que les nanocristaux magnétiques maintiennent leur propriété superparamagnétique dans la matrice de silice, ce qui était attendu. Les valeurs de l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) étaient de 44, 38 et 26  $\text{emu.g}^{-1}$  pour les MLPs incorporant respectivement des cœurs magnétiques  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de diamètre 15, 10,5 et 6 nm (Figure 2.25 gauche). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles des nanocristaux magnétiques avant leur encapsulation dans la silice, qui étaient de l'ordre de 62, 64 et 45  $\text{emu.g}^{-1}$  respectivement pour des MPs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de taille 15, 10,5 et 6 nm (Figure 2.26 gauche).

La diminution de  $M_s$  des MNCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  encapsulé dans la silice peut s'expliquer en tenant compte de la contribution diamagnétique de l'écorce de silice relativement dense qui entoure les cœurs magnétiques<sup>45</sup>. Par contre, la diminution des valeurs de  $M_s$  avec la taille des nanocristaux magnétiques est due au fait que  $M_s$  dépend directement du volume des nanocristaux<sup>69</sup>.

À l'inverse, à 2 K, les nanoparticules  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  présentent des caractéristiques ferrimagnétiques, telles que la coercivité ( $H_c = 160$  et 135 Oe pour respectivement 15/10,5 et 6 nm  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MPs) et la rémanence (Figure 2.25 droite). Le champ

coercitif pour les MNCs  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  correspondant sont  $H_c = 300, 225$  et  $170$  Oe pour des diamètres de 15, 10,5 et 6 nm (Figure 2.26 droite). Les valeurs correspondantes de  $M_s$  sont de 50, 47 et 39  $\text{emu.g}^{-1}$  du plus grand au plus petit cœur magnétique pour les NPs de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]@\text{SiO}_2$ . Ces valeurs sont supérieures à basse température en raison des fluctuations thermiques qui se produisent à plus haute température.



**Figure 2.26 :** Boucle d'hystérésis magnétique à 300K (à gauche) et 2K (droite) de 15 (noir), 10,5 (gris) et 6 nm de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  MNCs. Les données ont été normalisées en emu par gramme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La dépendance en température de l'aimantation des MLPs a été mesurée dans les modes FC (Field Cooling, système refroidi à champ constant) et en mode ZFC (Zero Field Cooling, système refroidi sous champ nul) avec un champ appliqué de 50 Oe (Figure 2.27).

En mode ZFC, l'aimantation des MLPs présente un large maximum à  $T_{\text{max}} = 26, 36$  et  $47$  K (pour respectivement 6, 10,5 et 15 nm de diamètre du cœur magnétique) qui est caractéristique de la congélation des nanocristaux superparamagnétiques, en raison de l'anisotropie magnétique. Lorsque les interactions entre particules sont négligeables (particules diluées), il est généralement admis que la température de ce maximum dépend de la taille moyenne des particules et augmente avec la taille des particules<sup>70</sup>.

Lors du refroidissement, les valeurs d'aimantation FC sont identiques à celles de l'aimantation ZFC à des températures plus élevées. Un tel comportement est caractéristique du superparamagnétisme et est dû à un blocage progressif de l'aimantation des cristaux de plus en plus petits lorsque la température diminue.

La température à laquelle les courbes de ZFC et les courbes de FC se séparent indique l'apparition du blocage du moment magnétique pour les plus grands nanocristaux magnétiques  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (et donc une certaine polydispersité), tandis que la température maximum dans la courbe ZFC ( $T_{\text{max}}$ ) peut être liée à la température de blocage pour un volume moyen de MNCs.

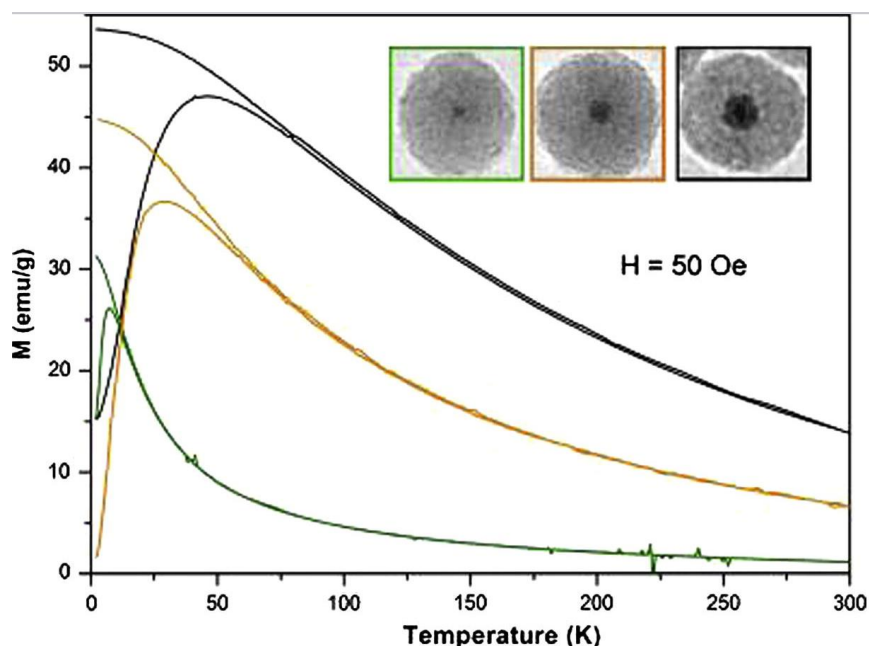


Figure 2.27 : Courbes de ZFC et de FC en fonction de la température des nanoparticules de  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$ .

Pour résumer, en mode ZFC, l'aimantation augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum pour une valeur appelée température de blocage ( $T_B$ ). A cette température, tous les moments magnétiques sont débloqués et s'alignent avec le champ extérieur. Au-delà de cette température, l'agitation thermique prend le pas et la susceptibilité diminue.

En mode FC, au-dessus de  $T_B$  la courbe suit celle de ZFC, conformément au caractère superparamagnétique de ces matériaux. En dessous de  $T_B$ , l'aimantation ne diminue pas, car les moments magnétiques s'orientent parallèlement au champ appliqué et/ou se figent en conservant l'orientation adoptée à  $T_B$ .

L'allure des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique montre l'absence d'hystérèse à 300K ce qui confirme le caractère superparamagnétique des nanocristaux à température ambiante, ce qui était la propriété recherchée.

## 2.4. Conclusions du chapitre

Comparé à d'autres processus, la microémulsion inverse eau-dans-huile est une méthode puissante et polyvalente permettant la synthèse en grande quantité de nanoparticules monodisperses et multifonctionnelles soluble dans l'eau avec des architectures complexes et taille inférieure à 50 nm.

Dans ce chapitre, nous avons décrit la co-encapsulation de MNCs  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et des motifs de cluster de molybdène  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6]^{2-}$  luminescents dans des nanoparticules de silice à travers un processus de microémulsion inverse E/H. Bien que quelques travaux aient déjà montré la possibilité de coencapsuler des MPs et des unités luminescentes dans une matrice de silice, nos travaux ont permis de synthétiser des MLPs bifonctionnelles parfaitement homogènes et

hautement reproductibles avec la possibilité de contrôler la taille du cœur magnétique à l'intérieur des nanoparticules.

La caractérisation de ces derniers nous montre que nous avons réussi avec succès à synthétiser des nanoparticules de silice superparamagnétiques et luminescentes  $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{@SiO}_2$  émettant dans la région rouge et le proche infrarouge du spectre électromagnétique. Toutes les MLPs sont bien sphériques avec une bonne monodispersité et possèdent un diamètre moyen inférieur à 55 nm. L'intensité de la luminescence de ces MLPs est « quenchée » de 50 à 60% pour des tailles de cœur magnétique de 10,5 ou 15 nm. Par contre, l'intensité de luminescence n'est pas affectée par les plus petites nanocristaux magnétiques (6 nm).

En raison de leurs propriétés bi-modales et de leurs petites tailles, ces nanoparticules sont bien adaptées pour des applications biomédicales. Une application très prometteuse de ces nanoparticules magnétiques et luminescentes est la délivrance de médicaments en tant que supports de ces médicaments comme proposé par Widder *et al.* en 1970<sup>71</sup>. Le concept de ciblage magnétique est d'injecter des nanoparticules de silice ayant des propriétés superparamagnétiques, sur lesquelles les molécules de médicament sont attachées, pour les guider au site souhaité sous gradients de champ magnétique localisés, et de les maintenir jusqu'à ce que le traitement soit terminé, puis de les enlever. Les billes magnétiques ont le potentiel de transporter une grande dose de médicament à concentration locale élevée, afin de réduire la toxicité et autre effet secondaire indésirable résultant de doses élevées de médicament dans d'autres parties de l'organisme. Si ces propriétés magnétiques peuvent être associées à des propriétés luminescentes il est possible de faire le suivi *ex-situ* pour localiser le traitement d'où l'importance d'utiliser des luminophores émettant dans le proche infrarouge qui correspond à l'absorption minimale des tissus humains.

## Références

1. F. A. Cotton, *Inorganic Chemistry*, 1964, **3**, 1217-1220.
2. H. Schäfer and H. Von Schnering, 1964, **76**, 833.
3. S. Cordier, K. Kirakci, G. Pilet, D. Mery, D. Astruc, A. Perrin and C. Perrin, *Progress in Solid State Chemistry*, 2005, **33**, 81-88.
4. Y. Molard, F. Dorson, V. Circu, T. Roisnel, F. Artzner and S. Cordier, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, **49**, 3351-3355.
5. K. Kirakci, S. Cordier, A. Shames, B. Fontaine, O. Hernandez, E. Furet, J.-F. Halet, R. Gautier and C. Perrin, *Chemistry-a European Journal*, 2007, **13**, 9608-9616.
6. J. C. Sheldon, *Journal of the Chemical Society*, 1962, 410-414.
7. F. Grasset, F. Dorson, S. Cordier, Y. Molard, C. Perrin, A.-M. Marie, T. Sasaki, H. Haneda, Y. Bando and M. Mortier, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 143-148.
8. H. Honda, T. Noro, K. Tanaka and E. Miyoshi, *Journal of Chemical Physics*, 2001, **114**, 10791-10797.
9. T. Azumi and Y. Saito, *Journal of Physical Chemistry*, 1988, **92**, 1715-1721.
10. T. G. Gray, C. M. Rudzinski, E. E. Meyer, R. H. Holm and D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 4755-4770.
11. A. W. Maverick, J. S. Najdzionek, D. Mackenzie, D. G. Nocera and H. B. Gray, *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**, 1878-1882.
12. S. Cordier, F. Dorson, F. Grasset, Y. Molard, B. Fabre, H. Haneda, T. Sasaki, M. Mortier, S. Ababou-Girard and C. Perrin, *Journal of Cluster Science*, 2009, **20**, 9-21.
13. T. Aubert, Université de Rennes 1, 2011.
14. J. A. Jackson, C. Turro, M. D. Newsham and D. G. Nocera, *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**, 4500-4507.
15. L. Gao, M. A. Peay and T. G. Gray, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6240-6245.
16. A.-H. Lu, E. L. Salabas and F. Schueth, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, 1222-1244.
17. S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. X. Li, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 273-279.
18. Y. ElMendili, Université de Maine, 2011
19. N. Nerambourg, T. Aubert, C. Neaime, S. Cordier, M. Mortier, G. Patriarche and F. Grasset, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **424**, 132-140.
20. F. Grasset, F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, V. Demange, C. Perrin, V. Marchi-Artzner and H. Haneda, *Chemical Communications*, 2008, 4729-4731.
21. F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier and J. Etourneau, *Langmuir*, 2002, **18**, 8209-8216.
22. F. Grasset, R. Marchand, A. M. Marie, D. Fauchadour and F. Fajardie, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **299**, 726-732.
23. F. Lu, S.-H. Wu, Y. Hung and C.-Y. Mou, *Small*, 2009, **5**, 1408-1413.
24. J. L. Salager, R. E. Anton, D. A. Sabatini, J. H. Harwell, E. J. Acosta and L. I. Tolosa, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2005, **8**, 3-21.
25. R. G. Larson, *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**, 2479-2488.
26. L. Vayssieres, *International Journal of Nanotechnology*, 2005, **2**, 411-439.
27. S. Y. Chang, L. Liu and S. A. Asher, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 6739-6744.
28. S. Mornet, F. Grasset, E. Duguet and J. Portier, *Proceedings of the Eighth International Conference on Ferrites, Kyoto and Tokyo*, ed. by the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000, 766-768.
29. M. A. Lopez-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. G. Rio and J. R. Leis, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, **9**, 264-278.
30. I. Lisiecki and M. P. Pileni, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 3887-3896.
31. H. Yamauchi, T. Ishikawa and S. Kondo, *Colloids and Surfaces*, 1989, **37**, 71-80.
32. P. Espiard, J. E. Mark and A. Guyot, *Polymer Bulletin*, 1990, **24**, 173-179.

33. K. Osseasare and F. J. Arriagada, *Colloids and Surfaces*, 1990, **50**, 321-339.
34. T. Aubert, A. Y. Ledneva, F. Grasset, K. Kimoto, N. G. Naumov, Y. Molard, N. Saito, H. Haneda and S. Cordier, *Langmuir*, 2010, **26**, 18512-18518.
35. J. L. Vivero-Escoto, R. C. Huxford-Phillips and W. Lin, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 2673-2685.
36. N. Chekina, D. Horak, P. Jendelova, M. Trchova, M. J. Benes, M. Hruby, V. Herynek, K. Turnovcova and E. Sykova, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 7630-7639.
37. R. He, X. You, J. Shao, F. Gao, B. Pan and D. Cui, *Nanotechnology*, 2007, **18**.
38. N. Insin, J. B. Tracy, H. Lee, J. P. Zimmer, R. M. Westervelt and M. G. Bawendi, *Acs Nano*, 2008, **2**, 197-202.
39. J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim, T. Yu, I. C. Song, W. K. Moon and T. Hyeon, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**, 8438-8441.
40. C.-W. Lai, Y.-H. Wang, C.-H. Lai, M.-J. Yang, C.-Y. Chen, P.-T. Chou, C.-S. Chan, Y. Chi, Y.-C. Chen and J.-K. Hsiao, *Small*, 2008, **4**, 218-224.
41. A. Lapresta-Fernandez, T. Doussineau, S. Dutz, F. Steiniger, A. J. Moro and G. J. Mohr, *Nanotechnology*, 2011, **22**.
42. C.-W. Lu, Y. Hung, J.-K. Hsiao, M. Yao, T.-H. Chung, Y.-S. Lin, S.-H. Wu, S.-C. Hsu, H.-M. Liu, C.-Y. Mou, C.-S. Yang, D.-M. Huang and Y.-C. Chen, *Nano Letters*, 2007, **7**, 149-154.
43. D. Muller-Schulte, T. Schmitz-Rode and P. Borm, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **293**, 135-143.
44. T. M. Ruhland, P. M. Reichstein, A. P. Majewski, A. Walther and A. H. E. Mueller, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **374**, 45-53.
45. V. Salgueirino-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Spasova, L. M. Liz-Marzan and M. Farle, *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**, 509-514.
46. F. Wang, X. Chen, Z. Zhao, S. Tang, X. Huang, C. Lin, C. Cai and N. Zheng, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 11244-11252.
47. G. Wang, C. Wang, W. Dou, Q. Ma, P. Yuan and X. Su, *Journal of Fluorescence*, 2009, **19**, 939-946.
48. D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya and J. Y. Ying, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 4990-4991.
49. B. Zhang, B. Chen, Y. Wang, F. Guo, Z. Li and D. Shi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **353**, 426-432.
50. V. Roullier, F. Grasset, F. Boulmedais, F. Artzner, O. Cador and V. Marchi-Artzner, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 6657-6665.
51. G. A. F. van Tilborg, W. J. M. Mulder, N. Deckers, G. Storm, C. P. M. Reutelingsperger, G. J. Strijkers and K. Nicolay, *Bioconjugate Chemistry*, 2006, **17**, 741-749.
52. K. Vuu, J. W. Xie, M. A. McDonald, M. Bernardo, F. Hunter, Y. T. Zhang, K. Li, M. Bednarski and S. Guccione, *Bioconjugate Chemistry*, 2005, **16**, 995-999.
53. R. Di Corato, P. Piacenza, M. Musaro, R. Buonsanti, P. D. Cozzoli, M. Zambianchi, G. Barbarella, R. Cingolani, L. Manna and T. Pellegrino, *Macromolecular Bioscience*, 2009, **9**, 952-958.
54. N. Gaponik, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov and A. L. Rogach, *Langmuir*, 2004, **20**, 1449-1452.
55. Y. Wu, M. Chu, B. Shi and Z. Li, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2011, **163**, 813-825.
56. D. S. Wang, J. B. He, N. Rosenzweig and Z. Rosenzweig, *Nano Letters*, 2004, **4**, 409-413.
57. B. Liu, W. Xie, D. Wang, W. Huang, M. Yu and A. Yao, *Materials Letters*, 2008, **62**, 3014-3017.
58. R. Fu, W. Wang, R. Han and K. Chen, *Materials Letters*, 2008, **62**, 4066-4068.
59. X. Liu, Q. Hu, X. Zhang, Z. Fang and Q. Wang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 12728-12735.
60. X. Lu, R. Jiang, Q. Fan, L. Zhang, H. Zhang, M. Yang, Y. Ma, L. Wang and W. Huang, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 6965-6973.
61. X. Hong, J. Li, M. J. Wang, J. J. Xu, W. Guo, J. H. Li, Y. B. Bai and T. J. Li, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 4022-4027.

62. F. Grasset, S. Mornet, A. Demourgues, J. Portier, J. Bonnet, A. Vekris and E. Duguet, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **234**, 409-418.
63. Y. El Mendili, F. Grasset, N. Randrianantoandro, N. Nerambourg, J.-M. Greneche and J.-F. Bardeau, *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 10662-10668.
64. R. Koole, M. M. van Schooneveld, J. Hilhorst, C. D. Donega, D. C. t Hart, A. van Blaaderen, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 2503-2512.
65. M. Cho, W.-S. Cho, M. Choi, S. J. Kim, B. S. Han, S. H. Kim, H. O. Kim, Y. Y. Sheen and J. Jeong, *Toxicology Letters*, 2009, **189**, 177-183.
66. S. A. Corr, Y. P. Rakovich and Y. K. Gun'ko, *Nanoscale Research Letters*, 2008, **3**, 87-104.
67. T. Aubert, N. Nerambourg, N. Saito, H. Haneda, N. Ohashi, M. Mortier, S. Cordier and F. Grasset, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, **30**, 90-95.
68. H. Miki, T. Ikeyama, Y. Sasaki and T. Azumi, *Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 3236-3239.
69. C. Caizer and I. Hrianca, *Annalen Der Physik*, 2003, **12**, 115-122.
70. Y. El Mendili, J. F. Bardeau, F. Grasset, J. M. Greneche, O. Cador, T. Guizouarn and N. Randrianantoandro, *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**.
71. K. J. Widder, A. E. Senyei and D. G. Scarpelli, *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1978, **158**, 141-146.





## Chapitre 3 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ , $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ et $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$

Après un bref aperçu historique sur les nanocristaux d'or, nous allons décrire d'une part la synthèse de nanoparticules bifonctionnelles de silice par encapsulation de nanocristaux d'or et des clusters d'éléments de transition  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , et d'autre part, la synthèse des nanoparticules multifonctionnelles  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$ . L'objectif étant d'associer les propriétés superparamagnétiques des nanocristaux de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec les propriétés luminescentes des clusters d'éléments de transition et les propriétés plasmoniques des nanocristaux d'or dans une NPs de 50 nm.

Une étude détaillée sur les propriétés structurales ainsi que les propriétés optiques de ces NPs multifonctionnelles sera abordée au cours de ce chapitre.

### 3.1. Les nanocristaux d'or

#### 3.1.1. Généralités

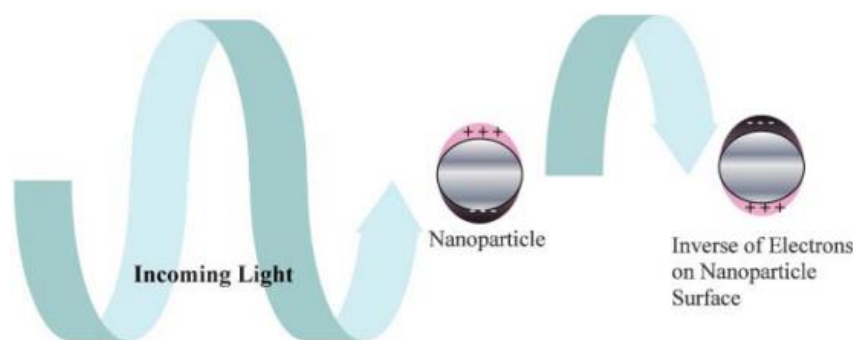
L'or, dont le symbole Au provient du latin *Aurum*, a été le deuxième métal utilisé par l'homme, après le cuivre. Le plus vieil objet en or découvert dans la Nécropole de Varna, en Bulgarie a été daté du Vème millénaire avant J.-C.. Son éclat jaune métallique incomparable ainsi que son inaltérabilité ont conduit l'homme à considérer l'or comme « le roi des métaux » et à le comparer au soleil. Du point de vue chimique, il est considéré comme peu réactif (métal noble), ses états d'oxydation stables sont +1 et +3. Les sels d'or les plus stables chimiquement sont ses chlorures.

En effet, bien avant l'avènement des nanotechnologies, nous trouvons des traces de l'utilisation de « l'or colloïdal » en Egypte et en Chine pour la coloration du verre ou de céramiques, mais aussi pour leurs prétendues vertus thérapeutiques. L'exemple sans doute le plus célèbre est la coupe de Lycurgus, fabriquée par les Romains au 4ème siècle avant J.-C., et actuellement conservée au British Museum (Figure 3.1).



**Figure 3.1** : La Lycurgus coupe (British Museum, 4ème siècle avant JC). Photographies de la coupe prises avec deux éclairages différents : en réflexion (gauche) et en transmission (droite).

Ce phénomène étonnant de changement de couleur sous deux éclairages différents est dû à la présence de NCs de 70 nm d'un alliage d'or et d'argent incrustés dans le verre. Les propriétés optiques des nanocristaux de métaux nobles font apparaître une bande d'extinction dans un domaine qui s'étend de l'ultraviolet au proche infrarouge. Cette bande d'extinction est due à la Résonance de Plasmon de Surface (RPS), qui correspond classiquement à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. Les électrons libres du métal entrent en résonance avec le champ électromagnétique associé à la lumière ce qui polarise le nuage électronique formé par les électrons libres du métal. Cette oscillation peut conduire à une résonance pour une longueur d'onde donnée de la lumière (Figure 3.2). Ces résonances donnent lieu à une augmentation significative à la fois des phénomènes d'absorption et de diffusion, ce qui se traduit par une bande d'absorption (BPS) observable par spectroscopie UV-Visible-NIR. La largeur et la position spectrale de cette résonance sont régies par les propriétés intrinsèques des particules comme leur composition, leur taille et leur forme, mais dépendent aussi de leur environnement local. Ceci montre les propriétés optiques importantes des NCs métalliques comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 1.



**Figure 3.2 :** Origine de la Résonance Plasmon de Surface due à l'interaction cohérente entre les électrons de conduction et la lumière<sup>1</sup>.

### 3.1.2. Synthèse des nanocristaux d'or

Lors de la synthèse des NCs, nous distinguons deux étapes : la nucléation et la croissance. La nucléation est la formation de nucleus, qui correspond aux premiers atomes réduits, tandis que la croissance correspond à l'ajout progressif d'atomes sur les nuclei déjà existants. La croissance peut être homogène, c'est-à-dire que des atomes isolés s'additionnent sur les nanocristaux, ou hétérogène, et dans ce cas des NCs déjà formées vont coalescer. Ce dernier phénomène est appelé mûrissement d'Oswald. Le défi majeur de toutes les synthèses est le contrôle des cinétiques des étapes de nucléation et de croissance. Il existe plusieurs voies de synthèse des nanocristaux d'or. Nous distinguons des méthodes physiques et des méthodes par réduction chimique ou photochimique.

Les méthodes physiques consistent à décomposer ou à réduire des précurseurs métalliques sans utiliser d'agents chimiques. Nous pouvons mentionner : la décomposition thermique (thermolyse), la photolyse et la radiolyse et la sonochimie. L'avantage de ces méthodes

physiques est avant tout qu'elles permettent d'obtenir un contrôle de l'état de surface et il y a peu de sous-produits de réaction.

Quant aux méthodes par réduction chimique, elles sont les plus utilisées actuellement. Elles consistent à réduire des sels métalliques par ajout d'un réducteur en présence d'un stabilisant. Bien que nous avons vu que l'utilisation des précipités d'or sous forme de « poudre rouge » date de plusieurs siècles, il a fallu attendre 1857, pour que M. Faraday en explique la couleur rouge. Cette dernière est due à la présence d'or sous forme colloïdale. Il fut alors le premier à étudier la synthèse de colloïdes d'or en réduisant l'ion  $\text{AuCl}_4^-$  par des agents phosphorés. Quasiment un siècle plus tard, en 1951, J. Turkevich mit au point un protocole de synthèses en milieux aqueux basé sur la réduction de l'ion  $\text{AuCl}_4^-$  par du citrate de sodium<sup>2</sup>. Ce dernier jouant également le rôle de stabilisant ce qui évite la précipitation trop rapide des nanocristaux formés. En 1994, M. Brust<sup>3</sup> proposera une synthèse en milieu biphasique où la présence d'alcanethiol permet de stabiliser la suspension de nanocristaux de façon plus efficace et de les disperser dans des solvants organiques tels que le toluène et le chloroforme. Le tétrahydruoborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), ajouté en solution goutte à goutte, joue le rôle de réducteur et la formation des nanocristaux d'or se manifeste par un changement de couleur de la solution de l'orange au marron. Il est également possible de préparer des nanocristaux d'or par réduction photochimique<sup>4-6</sup>. De plus, Kim *et al.* ont également montré que l'ajout de nitrate d'argent permettait de moduler la forme des nanocristaux d'or en maintenant sous irradiation UV (254 nm) pendant 30h une solution complexe (acétone, cyclohexane, eau) contenant des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AuCl}_4^-$  et des agents stabilisants de type hexadecyltriméthylammonium bromide<sup>5</sup>. Ce procédé de photoréduction peut être accéléré en ajoutant de la benzophénone comme agent sensibilisateur par exemple<sup>7</sup>.

Dans notre étude, nous avons utilisé deux méthodes différentes, simples et reproductibles utilisant soit la réduction chimique avec du  $\text{NaBH}_4$  soit la photoréduction sous irradiation UV. La réduction chimique consiste à partir d'une solution aqueuse de tétrachloroaurique trihydraté ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) de pH contrôlé, et de la réduire par du  $\text{NaBH}_4$  en l'absence d'agents stabilisants supplémentaires (Figure 3.3).



Figure 3.3 : Méthode de synthèse des nanocristaux d'or.

## 3.2. Nanoparticules d’Au – Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>

L’encapsulation de nanocristaux plasmoniques préformés tels que l’or ou l’argent dans des nanoparticules de silice peut s’avérer difficile sans modification de surface du fait de la nature vitrophobe de ces nanocristaux<sup>8, 9</sup>. De plus, la synthèse de nanoparticules multifonctionnelles reste très délicate, car beaucoup de paramètres nécessitent d’être affinés pour arriver à une architecture complexe contrôlée. Néanmoins, il existe dans la littérature de nombreux exemples de préparation de nanostructures (ex : cœur@écorce), par dépôt d’un matériau diélectrique autour des nanocristaux métalliques tel que par l’auto assemblage de particules d’oxyde absorbées à la surface du cœur<sup>10</sup> ou par dépôt d’une écorce de silice homogène par hétérocondensation<sup>8</sup>. Les nanocristaux métalliques peuvent être enrobés par de nombreux oxydes : silice, dioxyde de titane<sup>11</sup>, oxydes d’yttrium<sup>12</sup>...

### 3.2.1. Protocole expérimental

Comme déjà mentionné, les surfaces métalliques natives présentent généralement peu d’affinité pour les oxydes. En ce qui concerne l’enrobage par de la silice, une étape de fonctionnalisation des nanocristaux par des ligands compatibles avec la silice est donc généralement nécessaire pour obtenir une écorce de silice homogène. Nous trouvons de nombreux exemples d’encapsulations de nanocristaux plasmoniques par le procédé Stober obtenues par condensation d’un précurseur, le TEOS, dans un milieu eau-alcool<sup>13-18</sup>. Cette procédure a été développée par Liz-Marzan *et al.*, qui après fonctionnalisation et dépôt d’une coquille très fine de silice dans l’eau, ont transféré les nanocristaux dans l’éthanol. Le procédé Stöber est ensuite mis en œuvre pour faire croître progressivement les écorces par condensation hétérogène de la silice<sup>8</sup>. Néanmoins, il nécessite un contrôle fin des différents paramètres thermodynamiques et cinétiques du système parmi lesquels la quantité de surface exposée par les germes métalliques, la fonctionnalisation de la surface, la concentration en précurseur de silice, la concentration en catalyseur, la quantité d’eau dans le solvant et la température.

En parallèle, nous trouvons dans la littérature quelques exemples de synthèse de NPs Au@SiO<sub>2</sub> via le procédé de microémulsion. Dans la quasi-majorité des cas, la surface de ces nanocristaux d’or est fonctionnalisée par des ligands.

En 2008, Ying *et al.*, ont encapsulé des NPs d’Au@oléylamine dans des billes de silice grâce à un échange entre le ligand oléylamine et le TEOS hydrolysé<sup>19</sup>. De même, Fanizza *et al.*, ont synthétisé des NPs Au@oléylamine@SiO<sub>2</sub>. L’avantage est de présynthétiser *ex situ* des NPs fonctionnalisées par des ligands organiques et d’avoir des cœurs, dont le diamètre est inférieur à 50 nm. Ils ont démontré que la densité du ligand oléylamine permet de contrôler la morphologie et la multiplicité des cœurs dans une même bille<sup>20</sup>.

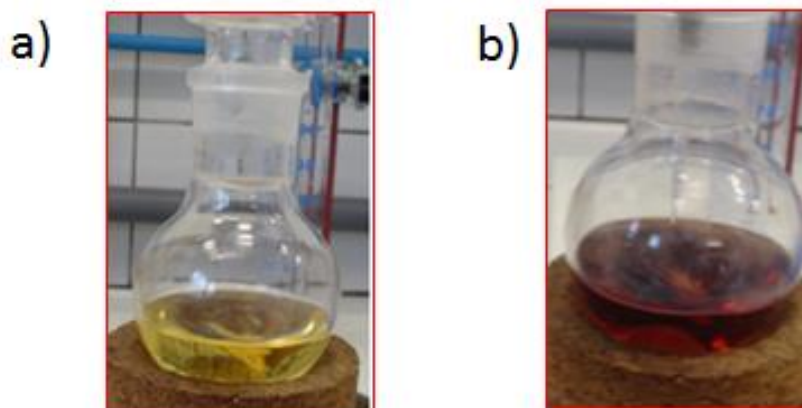
De plus, des NPs d’Au@SiO<sub>2</sub> avec une architecture de « grains de melon » ont été synthétisées par microémulsion. Ceci était possible dû à l’échange intermicellaire entre le sel d’or HAuCl<sub>4</sub> et son réducteur, le citrate de sodium en présence d’éthanol comme cotensioactif. Les auteurs ont démontré que cette architecture n’est possible qu’en présence de

l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane), qui vient substituer les ions citrates grâce à l'affinité entre l'or et les groupements amines<sup>21</sup>.

Dans notre cas, il s'agit d'une synthèse *in situ* de nanocristaux d'or à l'intérieur des nanoparticules de silice, contrairement à la méthode employée pour les NCs d'oxyde de fer. Notre technique a consisté à imprégner les nanoparticules de silice d'un sel d'or, le  $\text{HAuCl}_4$ , pendant leur formation puis à réduire les ions métalliques par voie chimique avec du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). Notre but était de réaliser des systèmes multifonctionnels par des synthèses « one-pot » et minimiser les étapes nécessaires. Pendant la synthèse, le sel d'or, est réduit *in situ* à l'intérieur de la microémulsion, ceci est possible grâce à la collision et la coalescence entre les micelles inverses qui donnent lieu à de possibles réactions chimiques.

### Mode opératoire

Typiquement, 47 mL d'heptane (phase huileuse) ont été mélangés avec 15 mL de Brij®30 (tensioactif). Ensuite, nous ajoutons successivement une solution aqueuse d'or (III) chlorure de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (40 mg dans 200  $\mu\text{L}$  d'eau), une solution aqueuse d'ammoniaque (28%, 400  $\mu\text{L}$ ), une solution 0,1 M de  $\text{NaBH}_4$  goutte à goutte (500  $\mu\text{L}$ ) et une solution aqueuse de clusters a été finalement ajoutée au mélange. Le sol de clusters a été obtenu en dispersant 80 mg de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  dans 0,8 mL d'éthanol suivi par l'addition de 0,8 mL d'eau. En raison de l'instabilité des unités de clusters dans l'eau, ces dernières doivent d'abord être solvatées par des molécules d'éthanol comme décrit précédemment (Figure 3.4).



**Figure 3.4 :** Microémulsion contenant des clusters d'éléments de transition et du sel d'or  $\text{HAuCl}_4$  avant l'ajout de  $\text{NaBH}_4$  dans a) et après l'ajout de  $\text{NaBH}_4$  dans b).

Le précurseur de silice (TEOS, 2 mL) a été ajouté une heure plus tard. Après l'addition du TEOS, le mélange réactionnel est agité pendant 72h, puis la microémulsion est déstabilisée avec de l'éthanol. Les nanoparticules ont été lavées une fois avec de l'éthanol par centrifugation à 20 000 g pendant 20 minutes et ensuite cinq fois avec de l'eau afin d'éliminer le tensioactif (40 000 g pendant au moins 30 minutes). Cette synthèse est illustrée dans la Figure 3.5.

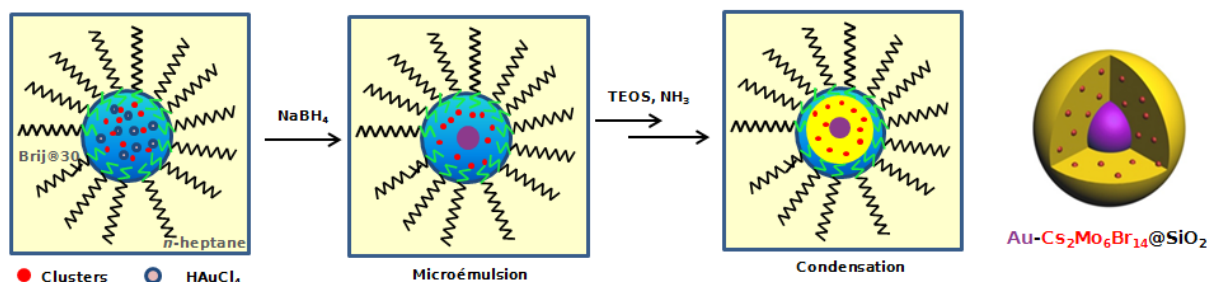


Figure 3.5 : Illustration du mode opératoire de la synthèse de nanoparticules  $\text{Au}-\text{Mo}_6@\text{SiO}_2$ .

Avant d'obtenir le mode opératoire décrit ci-dessus, plusieurs paramètres ont nécessité d'être affinés, en particulier :

- la concentration des différentes espèces,
- l'ordre d'ajout des espèces dans la microémulsion.

### -Détermination de la concentration optimale en sel d'or

Afin de déterminer la concentration optimale en sel d'or, l'étude de solutions de NCs d'or obtenus à partir de solutions de concentration croissante en sel d'or a été réalisée (Figure 3.6). Dans tous les cas le rapport molaire  $\text{NaBH}_4/\text{HAuCl}_4$  a été fixé à 1. La couleur idéale est le bordeaux foncé ce qui correspond à une concentration en sel d'or de l'ordre de 0,12 à 0,24 mol/L. Avec ces concentrations, la stabilité peut aller jusqu'à quelques semaines en l'absence de perturbations du système (variations de pH ou de force ionique...).

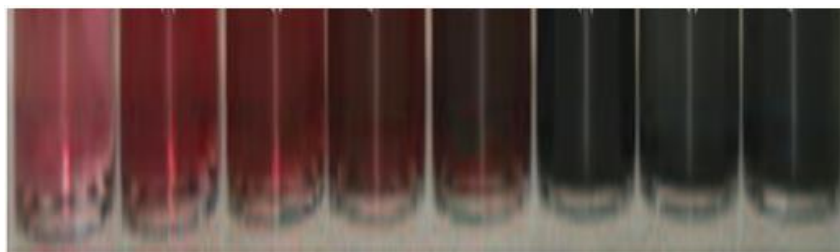
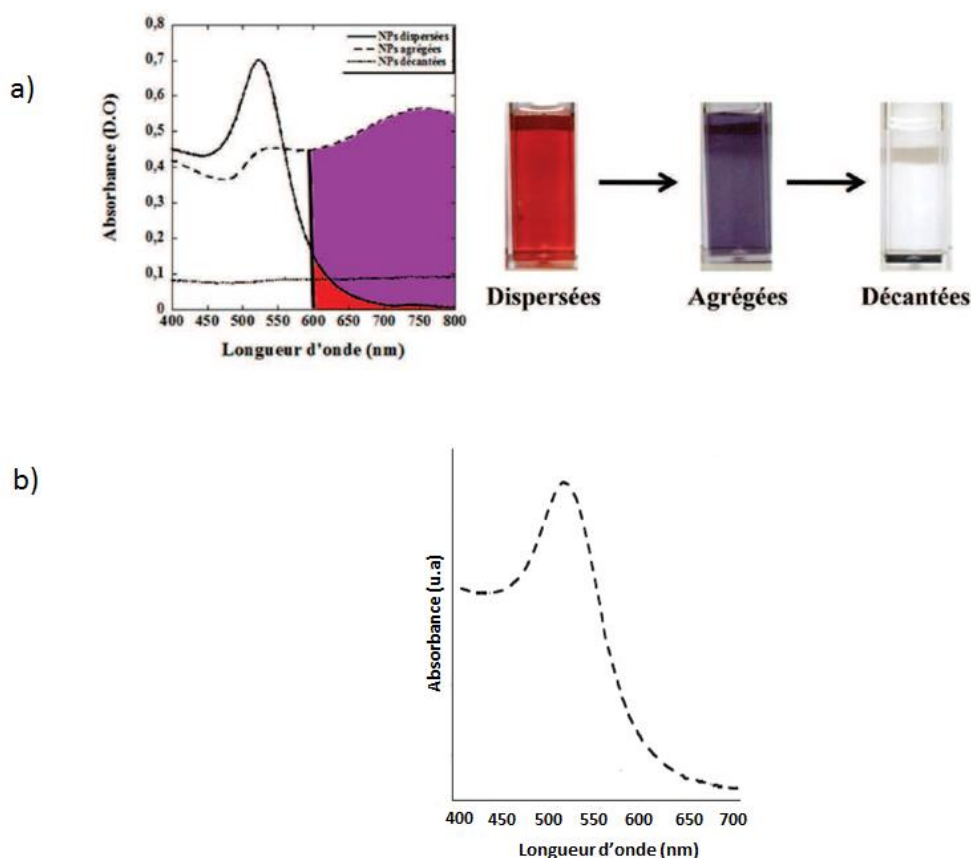


Figure 3.6 : Solutions de NCs d'or formés à différentes concentrations en  $\text{HAuCl}_4$  10 minutes après ajout du réducteur.

Le spectre UV-Visible a été enregistré 1 heure après l'ajout du réducteur pour la concentration choisie. Nous observons bien la bande de plasmon de surface (BPS) des nanocristaux formée à 520 nm (Figure 3.7 b)).





**Figure 3.7 :** a) Spectres UV-Visibles de solutions de NCs d'or dispersés, agrégés, décantés et les photographies de ces mêmes solutions. Spectre UV-visible de la solution contenant les NCs d'or pour une concentration de 0,24 mol/L.

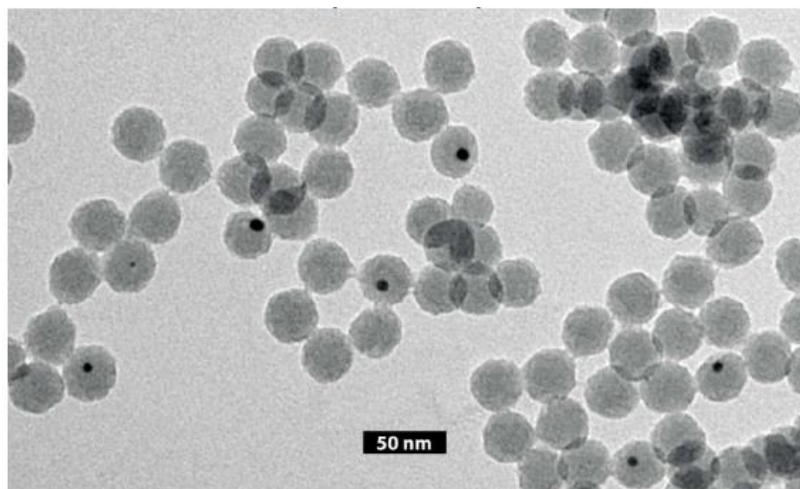
La position de la BPS ainsi que la couleur de la solution reflètent l'état d'agrégation des particules (Figure 3.7 a)). Dans le cas des NCs, leur rapprochement au-delà d'une distance critique conduit à leur floculation de façon irréversible. Nous parlerons donc d'agrégation. La BPS obtenue dans notre cas montre que les NCs d'or sont bien dispersés.

### 3.2.2. Synthèse et caractérisations structurales des nanoparticules d'Au @SiO<sub>2</sub>

Dans un premier temps, des manipulations ont été réalisées pour synthétiser seulement l'or à l'intérieur des billes de silice et obtenir des NPs Au@SiO<sub>2</sub>. Il nous a semblé important d'optimiser les conditions de synthèse de ces billes « simples » avant d'introduire un paramètre supplémentaire, les motifs de clusters.

Nous sommes partis d'un mélange heptane et Brij®30, auquel nous ajoutons l'acide tétrachloroaurique trihydraté  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (10 mg dans 200  $\mu\text{L}$  d'eau), ensuite 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaBH}_4$  (0,1 M), puis l'ammoniaque et finalement le TEOS. La microémulsion est agitée pendant 72h puis centrifugée dans les conditions mentionnées dans le chapitre 2. La Figure 3.8 montre que le diamètre moyen de billes obtenues est de 32 nm (+/- 0,4) et celui des NCs d'or est de 7 nm (+/- 0,3), mais les billes de silice sont majoritairement vides et quelques NCs

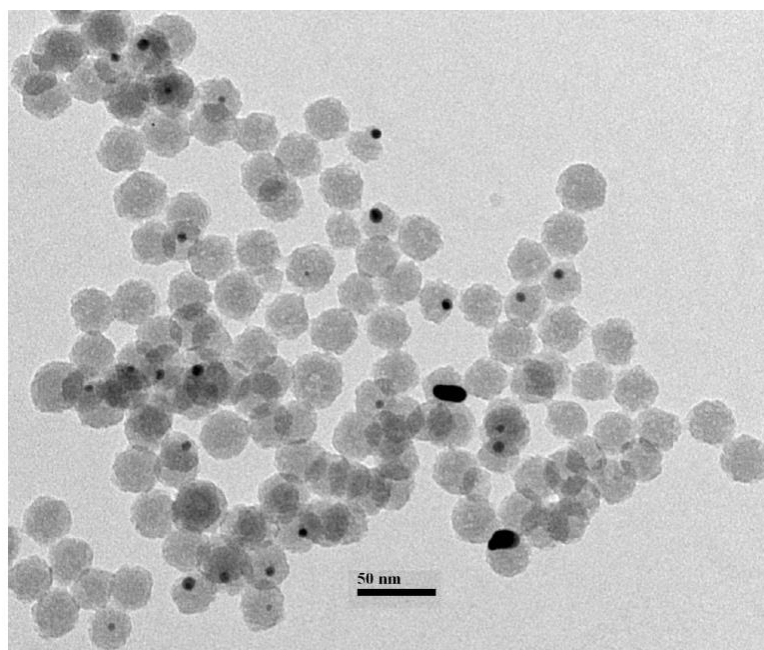
d'or sont présents sur leurs surfaces. Ces résultats confirment parfaitement la nature vitréophile des NCs d'or.



**Figure 3.8 :** Cliché MET des NPs d' $\text{Au}@\text{SiO}_2$

- **Diminution de la quantité du TEOS**

Pour essayer de surmonter ce problème, nous avons diminué la quantité du précurseur de silice (TEOS) pour augmenter le ratio  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ . En divisant par deux la quantité de TEOS, les images MET montrent que le problème est toujours présent. La plupart des billes sont vides et les nanocristaux d'or montrent une polydispersité en taille plus importante (Figure 3.9).



**Figure 3.9 :** Image MET des NPs d' $\text{Au}@\text{SiO}_2$  obtenues après réduction de la quantité de TEOS de moitié.

- **Changement du complexe d'or en fonction du pH**

Des travaux antérieurs ont montré que plusieurs types de complexes d'or III peuvent être prédominants en fonction du pH et de la température avant réduction<sup>22, 23</sup>. En effet, les ligands



chlorures de  $\text{HAuCl}_4$  s'échangent avec des ligands hydroxyles en solution aqueuses pour donner des complexes de type  $[\text{Au}(\text{Cl})_{4-x}(\text{OH})_x]^-$  x allant de 0 à 4 en fonction du pH (Figure 3.10). Ainsi, les cinétiques de réduction en fonction du type de complexes mis en jeu sont différentes et donc les nanocristaux obtenus sont différents.

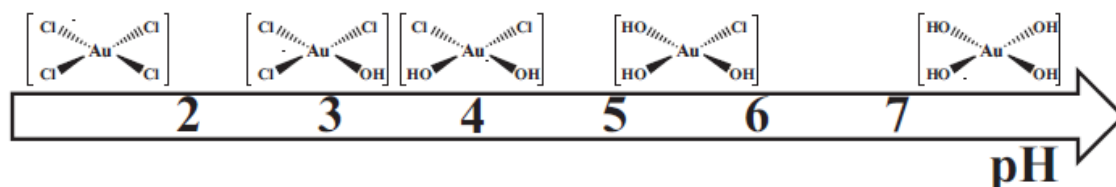


Figure 3.10 : Représentation schématique du complexe d'or (III) majoritaire en solution aqueuse à 70 °C en fonction du pH<sup>23</sup>.

Des mesures d'absorbance ont été réalisées d'une part sur une solution de sel d'or dans l'eau distillée (pH ~ 5,5) et d'autre part pour cette même solution de sel d'or, mais à pH fortement basique (pH ~ 12) ; nous avons utilisé le  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour avoir cette basicité du milieu. Le spectre à pH légèrement acide montre deux maximums caractéristiques (225 nm et 290 nm) de la présence de la liaison Au-Cl et attribuables à des transitions de charge de ligand à métal<sup>24</sup>. Ce transfert promeut les électrons des orbitales liantes vers les orbitales antiliantes et provoque une différence de la longueur de la liaison Au-Cl de l'état fondamental à l'état excité. A température ambiante, lorsque le pH augmente, le spectre (Figure 3.11) montre un changement d'état du sel d'or et les deux maxima se déplacent vers les hautes énergies caractéristiques de l'échange de ligand Cl-OH dans le complexe<sup>24</sup>.

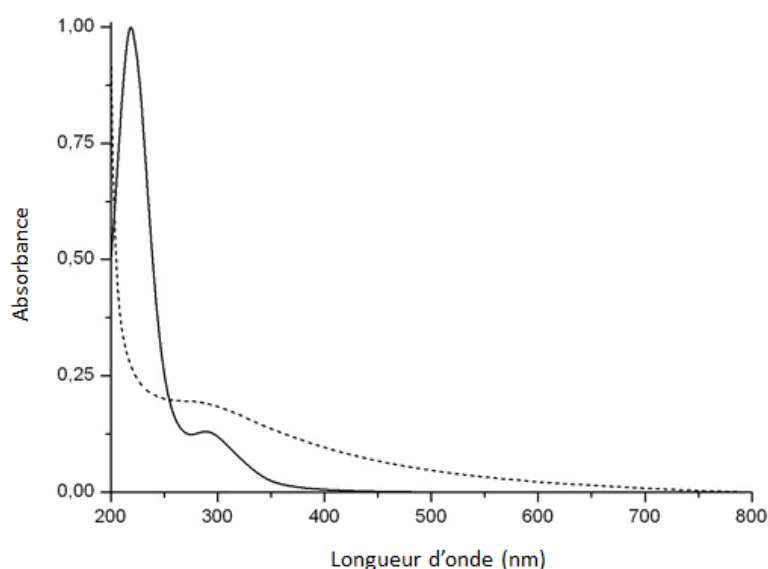
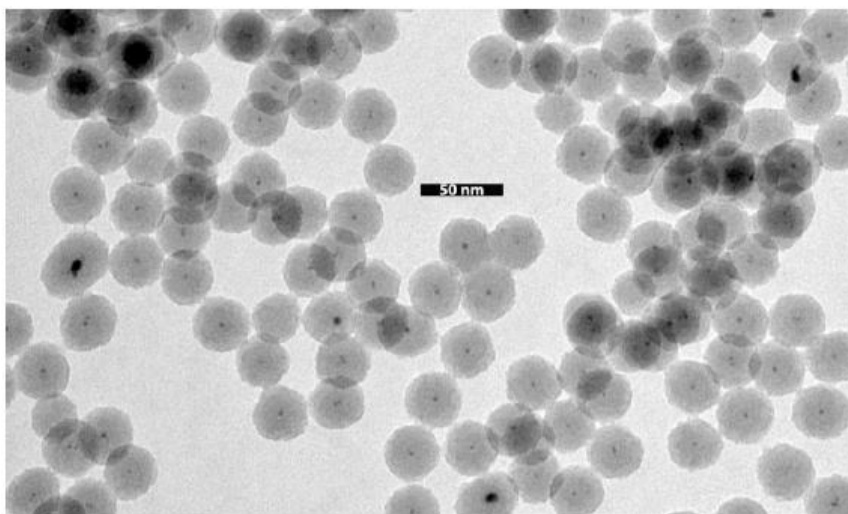


Figure 3.11 : Spectre d'absorption UV-visible du sel d'or en milieu aqueux (ligne continue) et pH basique (ligne pointillée).

Vue l'importance du pH, nous avons décidé de refaire nos expériences en milieu microémulsion en gardant les mêmes quantités de réactifs utilisées précédemment, mais en variant l'ordre d'ajout du  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour travailler dans un milieu basique et avoir le complexe d'or sous sa forme  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  majoritairement.

Le mélange heptane/Brij®30/HAuCl<sub>4</sub> de départ est inchangé, mais dans cette expérience le NH<sub>4</sub>OH est ajouté avant le réducteur. Après 30 min environ le NaBH<sub>4</sub> est introduit dans le milieu réactionnel et finalement le TEOS. Les analyses MET (Figure 3.12) montrent une morphologie quasiment sphérique des billes de silice avec un diamètre moyen de ~ 34 nm (+/- 0,2). La plus grande majorité des billes contiennent de l'or, et le diamètre moyen des nanocristaux d'or, qui se trouvent au centre, est de 2,4 nm (+/- 0,2). Par analyse sur 500 particules, il est estimé que 82% des NPs contiennent un seul nanocristal d'or, 16% des NPs contiennent deux nanocristaux et le restent plus de deux nanocristaux.



**Figure 3.12 :** Images MET des NPs d'Au@SiO<sub>2</sub> en ajoutant le NaBH<sub>4</sub> après le NH<sub>4</sub>OH.

- **Doublement de la quantité de sel d'or**

En parallèle, cette même manipulation a été répétée en doublant la quantité de sel d'or cette fois. Cette modification induit peu de changement significatif dans la morphologie des billes, il y a plus de billes remplies par deux voire trois NCs d'Au comme observé sur la Figure 3.13. Par analyse sur 500 particules, il est estimé que 65% des NPs contiennent un seul nanocristal d'or, 25% des NPs contiennent deux nanocristaux et le restent plus de deux nanocristaux. Le diamètre moyen des nanocristaux d'or, qui se trouvent au centre, est cependant toujours de l'ordre de 2,4 nm (+/- 0,4).

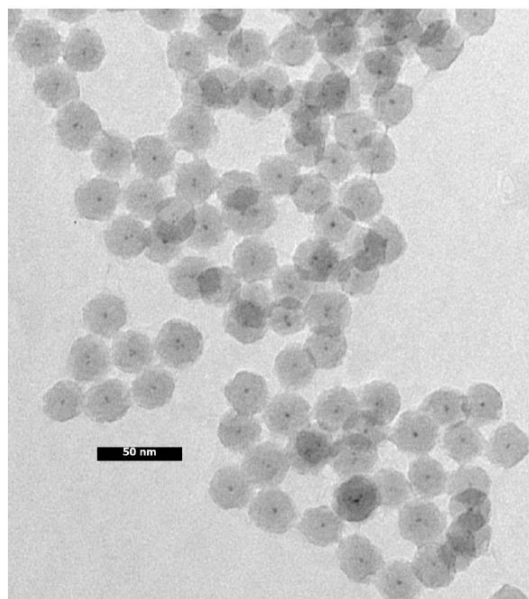


Figure 3.13 : Images MET des NPs d' $\text{Au}@\text{SiO}_2$  après dédoublement de la quantité de sel d'or.

- **Doublement de la concentration de l'agent réducteur**

Pour tester l'influence des concentrations des différentes espèces, la même expérience que celle décrite dans le sous paragraphe « changement du complexe d'or en fonction du pH » a été répétée, mais en doublant la quantité de l'agent réducteur,  $\text{NaBH}_4$ , au lieu du sel d'or. Nous remarquons que nous avons une quantité supplémentaire de sel d'or qui s'est réduite pour former les nanocristaux plasmoniques et la taille moyenne des NCs d'or est cette fois d'environ 2,74 nm (+/- 0,3 nm) (Figure 3.14). Par analyse sur 500 particules, il est estimé que 60% des NPs contiennent un seul nanocristal d'or, 32% des NPs contiennent deux nanocristaux et le restent plus de deux nanocristaux.

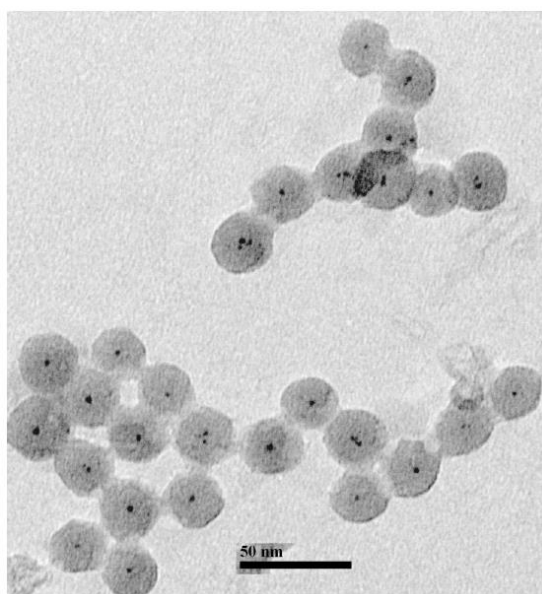


Figure 3.14 : Image MET des NPs d' $\text{Au}@\text{SiO}_2$  après l'ajout de 2 fois plus de  $\text{NaBH}_4$ .

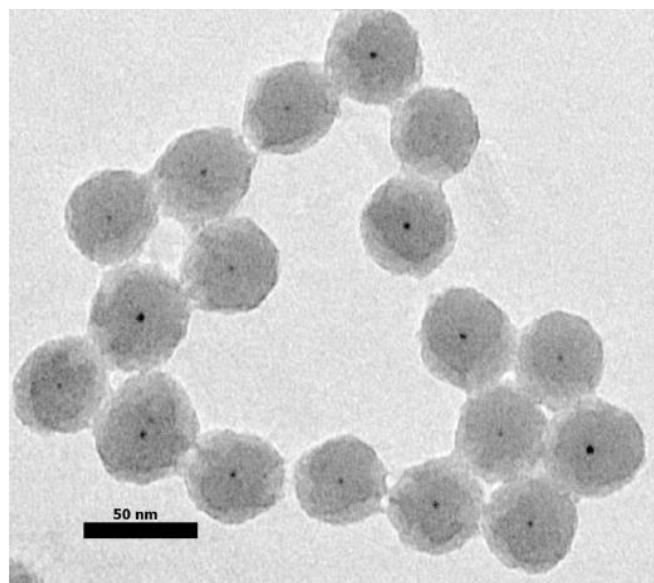
Pour résumer, nos expériences montrent la possibilité de synthétiser des NPs Au@SiO<sub>2</sub> avec un procédé « one-pot ». A notre connaissance, nous sommes les premiers à encapsuler des NCs d'or vitrophobes à l'intérieur des billes de silice sans l'utilisation d'un ligand organique enrobant ses derniers ou sans modification de la surface via le procédé de la microémulsion.

Le facteur le plus important pour faire croître des nanocristaux plasmoniques dans les billes de silice par microémulsion est l'ordre de l'ajout des différentes espèces. L'étape indispensable est d'ajouter l'ammoniaque qui va fournir au milieu sa basicité et obtenir le sel d'or avec des ligands hydroxyles avant l'ajout du réducteur. De plus, la variation de la quantité de sel d'or ou celle de l'agent réducteur (dédoublage de la quantité de chacun respectivement) ne déstabilise pas la microémulsion. Elle permet d'obtenir des billes contenant des NCs d'or allant d'une seule jusqu'à trois NCs d'or dont le diamètre moyen est de 2,5 nm (+/- 0,5).

### **3.2.3. Synthèse et caractérisations structurales des nanoparticules d'Au – Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>**

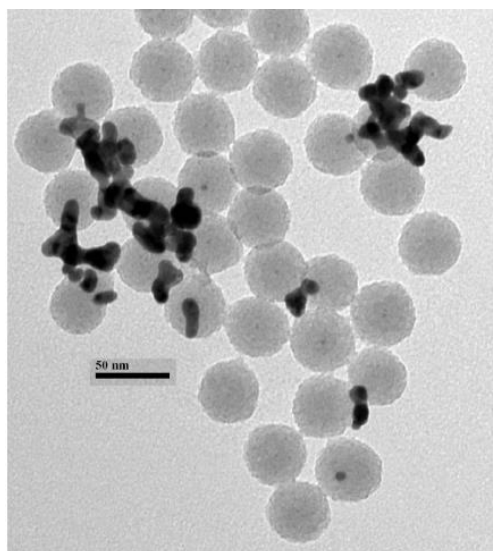
Notre principal objectif était d'encapsuler avec ces nanocristaux d'or des motifs de clusters d'éléments de transition pour obtenir des billes bifonctionnelles Au-Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub> luminescentes et plasmoniques.

D'après ce que nous avons démontré précédemment, il semble que la présence du complexe majoritaire tétrahydroaurate soit la plus favorable à l'obtention de NCs de taille uniforme et centrés à l'intérieur des billes de silice. La valeur du pH du milieu réactionnel doit être supérieure à 9 avant la réduction du sel d'or. En se basant sur les conditions expérimentales déterminées pour les NPs Au@SiO<sub>2</sub>, les clusters ont été ajoutés après le NaBH<sub>4</sub> dans la microémulsion contenant le sel d'or à pH basique. On note que le NaBH<sub>4</sub> doit être rajouté goutte à goutte dans toutes nos manipulations, car son ajout brusque peut déstabiliser le système. La microémulsion présente une belle coloration rouge foncé/bordeaux. Le cliché MET (Figure 3.15) montre qu'il est possible de synthétiser des billes de silice bifonctionnelles avec une morphologie parfaitement sphérique contenant des clusters et des nanocristaux plasmoniques centrés à l'intérieur de chaque bille et dont le diamètre moyen est de l'ordre de 2,5 nm (+/- 0,3). Par analyse sur 500 particules, il est estimé que 65% des NPs contiennent un seul nanocristal d'or, 32% des NPs contiennent deux nanocristaux et le restent plus de deux nanocristaux.



**Figure 3.15 :** Image MET des NPs d' $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  lorsque les clusters sont ajoutés 1 heure après la réduction des sels d'or en milieu basique.

Un essai en ajoutant le réducteur avant l'ammoniaque à confirmer à nouveau l'importance dans l'ordre d'ajouts des produits chimiques au milieu réactionnel. En effet, la microémulsion présente dans ce cas une couleur grise, signe d'agrégaions des NCs d'or ou d'une forte diffusion d'agrégaits de tailles importantes. Ce point est confirmé par les clichés MET obtenus qui montrent que les NCs d'or sont fortement agrégés à la surface des billes de silice (Figure 3.16). Les agrégats, de tailles importantes, obtenus peuvent être également dus à l'ajout des clusters avant que le sel d'or soit sous sa forme  $\text{Au}(\text{OH})_4$ .



**Figure 3.16 :** Image MET des NPs d' $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  après l'ajout du cluster juste après le sel d'or.

Dans toutes nos manipulations avec des NCs plasmoniques, un moyen simple et efficace pour vérifier si tout le sel d'or a été incorporé dans les billes de silice, est de rajouter quelques gouttes de l'agent réducteur  $\text{NaBH}_4$  au surnageant récupéré après chaque centrifugation. Si un

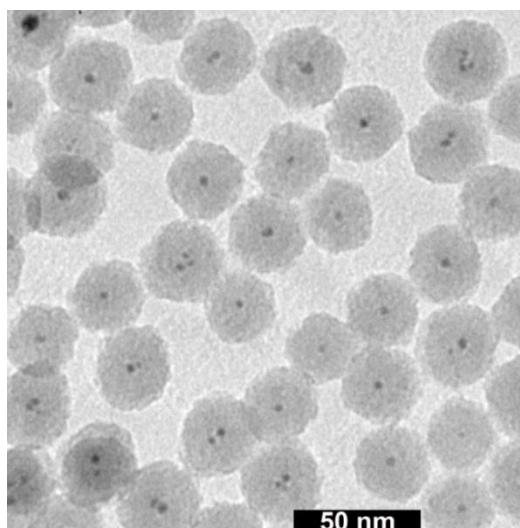
virage de sa couleur vers le rouge plus ou moins clair, voire bordeaux, est observé, nous pouvons estimer la quantité des NCs non encapsulés dans les billes de silice.

- **Doublement de la concentration de l'agent réducteur**

Dans cette expérience, nous avons doublé la quantité de sel d'or et de l'agent réducteur pour augmenter le nombre de billes de silice contenant plus qu'un cœur plasmonique vue les applications possibles avec les dimères d'or.

Il faut rappeler que la résonance plasmonique de surface peut être affectée par la présence assez proche d'autres nanocristaux métalliques dans son environnement. Quand deux des nanocristaux d'or sont suffisamment proches, il y aura un couplage de leur résonance plasmonique et des décalages de longueur d'onde en fonction de la distance entre les deux particules<sup>25, 26</sup>. Beaucoup d'efforts ont été faits pour préparer des nanostructures d'or avec une taille et une morphologie bien définie. Cependant, l'interaction particule-particule contrôlée et l'assemblage programmé de nanocristaux d'or restent encore un défi important<sup>27-31</sup>. Jusqu'à présent, plusieurs méthodes ont été développées pour préparer des assemblages de nanocristaux d'or<sup>31, 32</sup>. Parmi ces architectures, les dimères sont d'un intérêt particulier en raison de leurs applications potentielles telles que des substrats pour les « surface enhanced Raman Spectroscopy (SERS) »<sup>33</sup>, leur utilisation dans la thérapie photothermique qui utilise la résonance plasmonique accordable du visible au proche infrarouge pour les détections<sup>34</sup>.

L'image MET observée dans la Figure 3.17 valide cette hypothèse. La taille moyenne des NCs d'or est d'environ 2,7 nm (+/- 0,3) et le diamètre moyen des billes est de 30,6 nm (+/- 0,3). Par analyse sur 500 particules, il est estimé que 42% des NCs contiennent un seul nanocristal d'or, 41% des NPs contiennent deux nanocristaux et le restent plus de deux nanocristaux.



**Figure 3.17 :** Image MET des NPs bifonctionnelles Au-Mo<sub>6</sub>@SiO<sub>2</sub>.

Bien qu'il reste d'important effort, cette augmentation des dimères d'or par rapport aux manipulations avec l'or seul en absence du cluster peut être interprétée en se basant sur les

travaux de Wang *et al.*<sup>21</sup> qui ont préparé des dimères d'or dans une bille de silice en rajoutant de l'éthanol, car ce dernier peut favoriser la coalescence entre deux micelles en modifiant l'énergie d'interface<sup>35</sup> et donc donner une micelle avec deux cœurs d'or. Ensuite par ajout de TEOS, ils ont encapsulé un dimère dans une même bille. Dans notre cas, cette augmentation de la quantité de billes contenant des dimères en présence des clusters comparée à ceux en l'absence des clusters peut être due au fait que ces derniers sont introduits dans un mélange eau/éthanol ; cet apport d'une petite quantité d'éthanol a servi probablement comme co-tensioactif pour plus d'échanges entre les micelles (Figure 3.18).

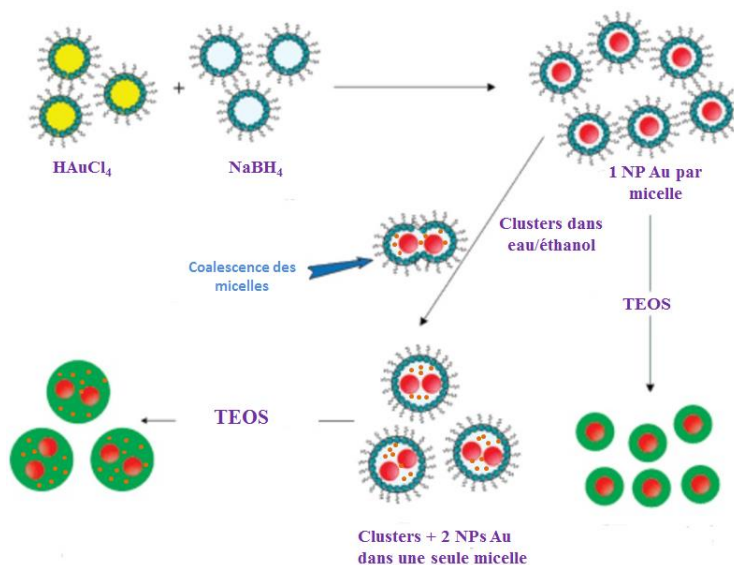


Figure 3.18 : Illustration schématique de la synthèse de dimères de NPs  $\text{Au}@\text{SiO}_2$

La présence des clusters dans les billes de silice a été démontrée à nouveau en utilisant la technique de microscopie HAADF-STEM. Les clusters apparaissent sous forme de petits spots plus clairs dispersés homogènement dans toute la bille de silice et les nanocristaux d'or apparaissent également au milieu des billes (Figure 3.19).

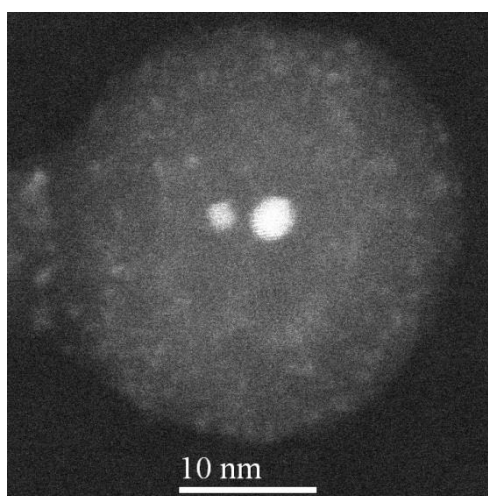


Figure 3.19 : Images HAADF-STEM des NPs de  $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  avec deux cœurs plasmoniques de 2,7 et 1,6 nm. Les clusters apparaissent comme des petits spots lumineux.

En conclusion nous avons réussi à synthétiser avec succès des billes de silice contenant à la fois des motifs à clusters à base de molybdène et des NCs d'or avec une architecture contrôlée.

### **3.2.4. Propriétés optiques des nanoparticules d'Au–Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>**

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur les propriétés optiques des nanocristaux d'or, par exemple la taille, la forme, la monodispersité et l'environnement. Liz-Marzán *et al.*<sup>36</sup> ont étudié les effets de la taille sur les propriétés optiques des nanoobjets d'or sphériques ou anisotropes. Ils ont montré que plus la taille des nanocristaux est grande (pour des taille supérieure à 20 nm), plus le maximum de la bande d'absorption se déplaçait vers les grandes longueurs d'onde et augmenté. En effet, l'intensité de la bande plasmon est directement proportionnelle au volume du nanocristal.

Chen *et al.*<sup>37</sup> quant à eux, se sont intéressés à l'influence de la forme des nanocristaux sur leur spectre UV-visible. Ils ont synthétisé des NCs d'or de formes diverses et variées comme des sphères, des cubes, des étoiles, des bâtonnets et des pyramides. Puis, ils ont comparé les spectres UV-visible obtenus pour chacune des morphologies. Le nombre de bande plasmonique est directement relié au nombre de dimensions caractéristiques du nanoobjet.

Quand les NCs plasmoniques sont assez proches, les oscillations plasmoniques se couplent entre eux ce qui entraîne un LSPR couplé ce qui peut avoir beaucoup de conséquence sur la distribution du champ électrique autour de ces nanostructures<sup>38</sup>. Pourtant, la synthèse de NCs métalliques monodisperses restent un grand défi. Pour surmonter le problème de monodispersité, Fanizza *et al.* ont fonctionnalisé leurs NCs d'or avec de l'oléylamine puis ils ont proposé de les envelopper par une écorce de silice<sup>20</sup>. Ce contrôle de l'interaction particule-particule est toujours mal défini<sup>21</sup>.

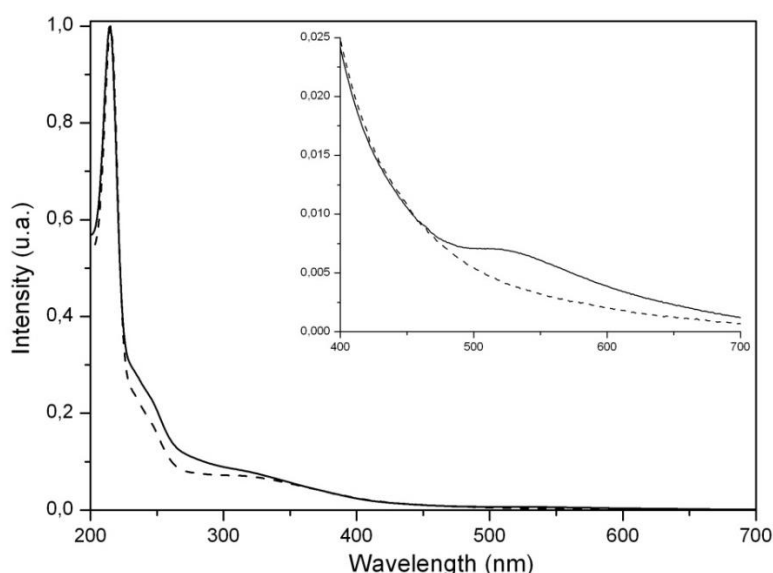
Ajoutons à tout ceci qu'il y a aussi l'influence de l'environnement en particulier l'indice de réfraction caractéristique du système cœur/écorce Au@SiO<sub>2</sub>. Liz-Marzán *et al.* ont synthétisé différents lots de nanoparticules de type cœur@écorce avec un cœur d'or de 162 nm et une épaisseur variable de silice allant de 0 à 155 nm<sup>39</sup>. A partir du moment où l'épaisseur de silice est de l'ordre de grandeur du diamètre du cœur d'or, tout dépôt supplémentaire de silice ne donne lieu à aucun autre déplacement vers le rouge, mais plutôt à un léger décalage de la résonance des plasmons vers le bleu. Ceci est en accord avec des résultats obtenus pour des nanoparticules cœur@écorce constituées d'un plus petit cœur d'or et révèle tout simplement que pour une épaisseur d'écorce plus importante que le rayon du cœur la diffusion de la lumière par l'écorce domine<sup>8</sup>.

#### **3.2.4.1. Absorption des NPs d'Au–Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>**

L'effet des cœurs plasmoniques sur les propriétés photophysiques des NPs Au–Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub> a été étudié en détail. Dans ce but, nous avons comparé les spectres d'absorption des nanoparticules de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub> à ceux des nanoparticules d'Au–Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>.



Les résultats sont montrés sur la Figure 3.20. Les spectres ont été normalisés à 215 nm où la bande d'absorption correspondante est large en raison de l'absorption des unités de clusters. Nous n'observons pas de changements remarquables sur les bandes d'absorption des unités de clusters. Par contre, l'influence des nanocristaux d'or est visible par une augmentation de l'absorption entre 500 et 600 nm. En effet, nous remarquons dans l'encart de la Figure 3.20, une augmentation de l'intensité d'absorption due à la bande plasmonique des nanocristaux d'or en comparaison avec les billes de silice ne contenant que les unités de clusters.

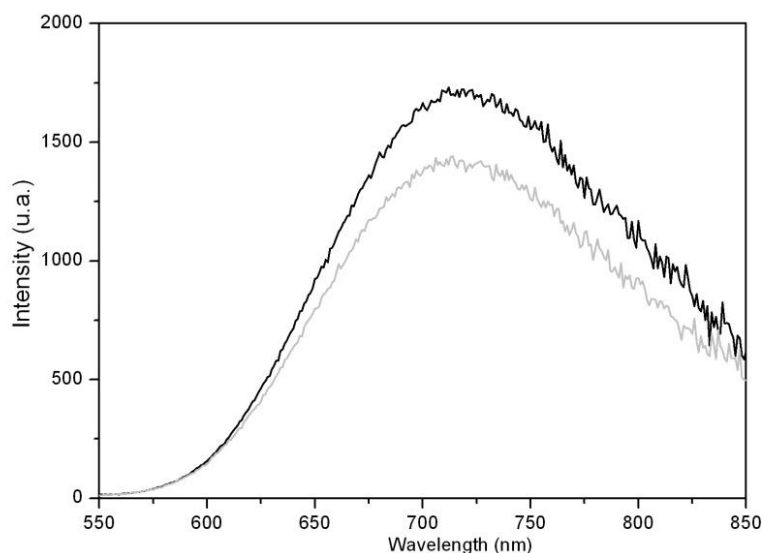


**Figure 3.20 :** Spectres UV-Vis dans l'eau de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  (ligne discontinue) et  $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  (ligne continue). L'encart montre l'absorption de billes en présence d'Au (ligne continue) et en absence d'Au (ligne discontinue).

Les spectres d'absorption montrent donc qu'il n'y a pas d'influence notable de l'un sur l'autre entre les nanocristaux plasmoniques et les unités de motifs des clusters.

### 3.2.4.2. Spectre d'émission

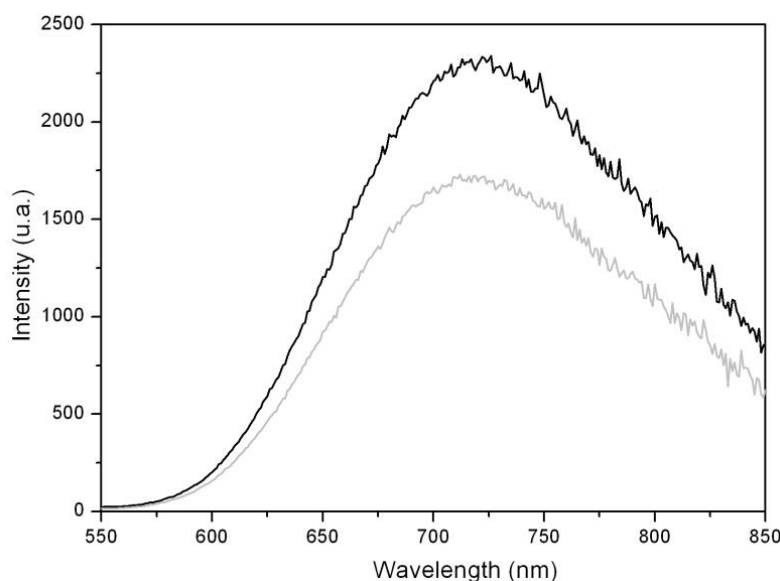
Les spectres d'émission en excitant à 450 nm des NPs  $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  ont été enregistrés avant et après désoxygénation de la solution aqueuse (Figure 3.21). Seulement 16% de signal est récupéré après "bullage" à l'argon alors qu'il atteignait 30% dans le cas des NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  et 38 % dans le cas des NPs  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  (avec un cœur magnétique de 6 nm).



**Figure 3.21 :** Spectres d'émission dans l'eau ( $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ ) des nanoparticules d' $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  avant (gris) et après désoxygénation (noir).

Nous avons ensuite comparé l'intensité de fluorescence de nanoparticules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  et  $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  après désoxygénation (Figure 3.22). Nous remarquons qu'il y a un quenching de 26% en présence de ces nanocristaux d'or à concentration en clusters comparable. Comme dans le cas des nanocristaux magnétiques, les nanocristaux d'or absorbent une quantité non négligeable de la lumière incidente et donc moins de photons seront absorbés par les clusters ce qui entraîne probablement la diminution de l'intensité de luminescence. Par contre, nous remarquons que ces nanocristaux plasmoniques absorbent la lumière incidente d'une façon plus efficace que ceux des nanocristaux d'oxyde de fer. Pour une taille de 6 nm des MNCs, la luminescence des clusters n'était quasiment pas affectée, par contre, pour des nanocristaux plasmoniques de 2,7 nm environ on a une diminution de l'intensité lumineuse de 26 %.

De plus, il est bien connu que l'interaction entre les nanocristaux d'or et les espèces luminescentes conduit si leur interdistance n'est pas contrôlée, à un fort quenching des propriétés de luminescence<sup>40</sup>, même si une amélioration de ces propriétés est observée dans certains cas<sup>41</sup>. La cause principale de cet effet que ça soit le quenching ou l'exaltation, est principalement due à la distance entre le centre métallique et les entités luminescentes<sup>42</sup>, ainsi que la position de la bande plasmonique de surface par rapport à la bande d'émission du luminophore<sup>43</sup> ce que nous ne contrôlons pas encore dans nos systèmes.



**Figure 3.22** : Spectres d'émission dans l'eau ( $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm) des nanoparticules d' $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  (gris) et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  (noir).

### 3.3. Nanoparticules de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$

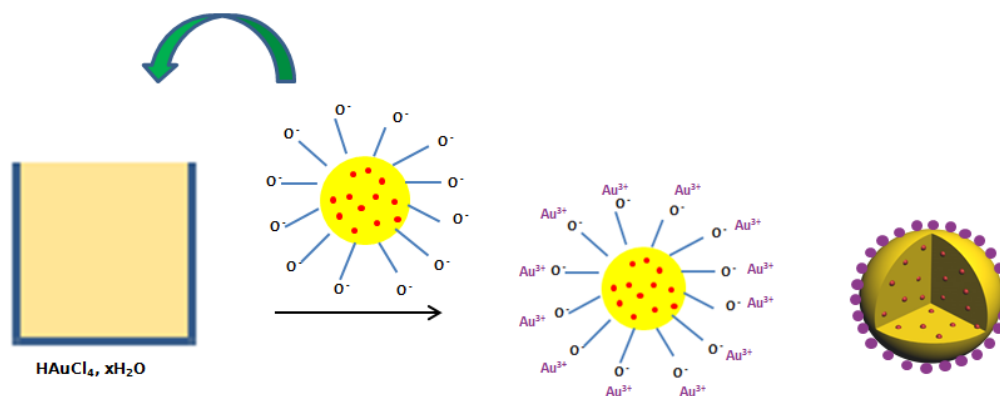
Dans cette partie, nous allons partir de billes de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  dont nous maîtrisons les conditions de synthèse et nous allons essayer de synthétiser un shell d'or avec pour diamètres de NCs d'Au inférieur à 5 nm.

Dans la littérature, les nanocristaux d'or peuvent être déposés sur la surface de nanoparticules de silice modifiée par des molécules de silane à terminaison amine, ce qui permet la préparation des nanobilles d'or par l'intermédiaire de la croissance « seeded growth »<sup>44, 45</sup>. Les nanobilles d'or sur des nanoparticules de silice ont été développées dans le travail pionnier de Halas en 1998<sup>46, 47</sup>.

Notre but était de créer une « écorce » d'or autour des billes de silice sans modification préalable de la surface des NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ .

#### 3.3.1. Protocole expérimental

Notre méthode a consisté dans un premier temps à créer une affinité entre la surface des billes de silice et des ions  $\text{Au}^{3+}$  (interactions électrostatiques) puis de nucléer le sel d'or en surface (Figure 3.23).



**Figure 3.23 :** Illustration schématique de la synthèse de NPs Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>@Au.

Nous partons d'une suspension de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub> à 14 g/L. Ensuite le pH est ajusté à 12 avec du NH<sub>4</sub>OH 28% puis la suspension est ajoutée goutte à goutte à 1 mL de la solution de sel d'or (deux tests ont été faits pour 12 et 18 mg d'H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> respectivement), le tout est agité pendant 3 heures. Ensuite, 12 µL d'une solution de NaBH<sub>4</sub> à 0,1 M est ajoutée ; le borohydrure joue le rôle de l'agent réducteur pour obtenir les NCs d'or. La coloration de la solution devient bordeaux. Après une nuit d'agitation, les particules sont purifiées par centrifugation et resuspendues dans environ 20 mL d'eau (3000 g pendant 15 min). Ensuite 3 mL d'une solution aqueuse contenant 6 mg d'or est ajoutée.

Ces mêmes expériences sont répétées, mais en absence du NaBH<sub>4</sub> et en utilisant l'irradiation par rayon UV comme réducteur ; il faut noter que ces mêmes synthèses n'ont pas abouti aux résultats voulus à un pH de 7-8.

### 3.3.2. Caractérisation des NPs de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>@Au obtenues par réduction avec du NaBH<sub>4</sub>

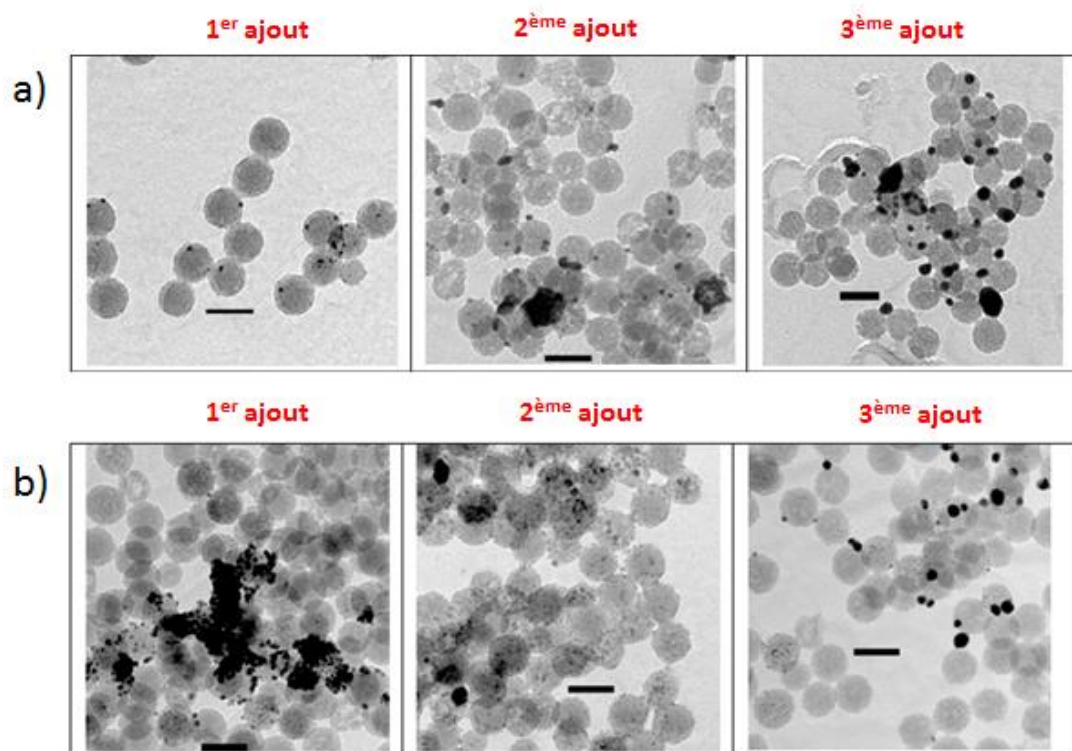
Ces nanoparticules ont été caractérisées structuralement par microscopie électronique à transmission et optiquement par spectroscopie UV-Vis. Plus précisément, nous avons suivi l'évolution de l'absorption à différentes étapes de la manipulation de ces NPs.

#### 3.3.2.1. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

Pour comprendre notre système, il est indispensable d'observer l'évolution structurale avec un microscope électronique à transmission.

Les images MET de la Figure 3.24 montrent clairement qu'au fur et à mesure des ajouts de sel d'or, des nanocristaux sont formés à la surface des billes de silice. Il y a des nanoagrégats d'or dont la taille est comprise entre 10 et 18 nm présents à la surface des billes de silice. Il faut noter aussi que les billes ne sont pas très bien isolées et ont tendance à s'agglomérer après l'étape de réduction. Nous remarquons qu'en partant de 12 ou de 18 mg de sel d'or au fur et à mesure des différents ajouts, des NCs d'or de tailles inhomogènes et fortement agrégés se forment de manière aléatoire. Nous montrerons dans le paragraphe suivant que ces agrégats ont une forte influence sur la réponse optique UV-Vis. Cette nucléation non contrôlée est

vraisemblablement due à l'utilisation du réducteur  $NaBH_4$  qui est un réducteur fort et qui induit une croissance trop rapide des nanocristaux d'or.

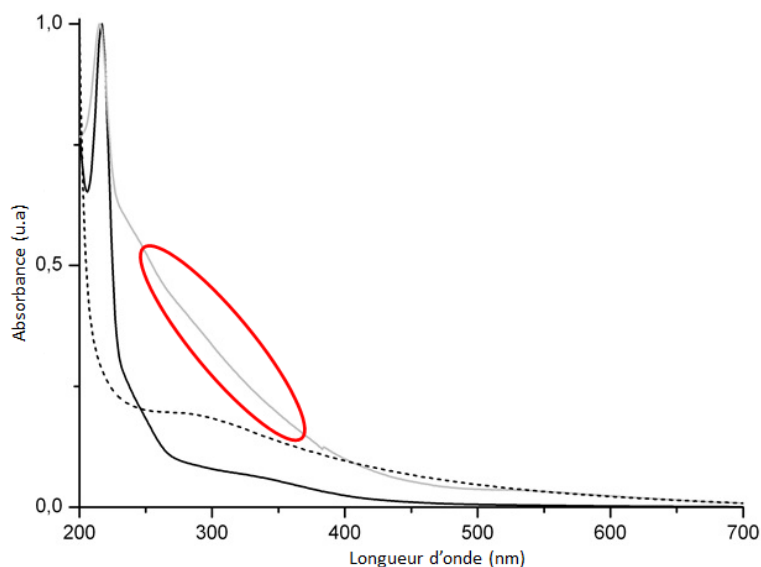


**Figure 3.24 :** Image MET de l'évolution des NPs de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2@Au$  en partant de 12 mg de  $HAuCl_4$  en a) et 18 mg en b) suite aux trois ajouts de sel d'or (barre d'échelle est de 50 nm).

### 3.3.2.2. Absorption UV-visible

Après centrifugation et dispersion du culot dans l'eau, nous remarquons pour ces deux échantillons (12 et 18 mg de sel d'or) que le surnageant contient uniquement des NPs de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$ , son spectre est typique des NPs  $cluster@SiO_2$  ; il n'y a aucune bande relative aux  $HAuCl_4$  en milieu basique. Cela signifie que tout l'or utilisé se retrouve dans le culot, vraisemblablement collé à la surface des NPs.

Il est clair qu'il y a une énorme différence entre le culot et le surnageant. Une très large bande d'absorption (entourée en rouge sur le spectre de la Figure 3.25) n'est pas présente dans le surnageant et est sûrement due aux complexes d'or.



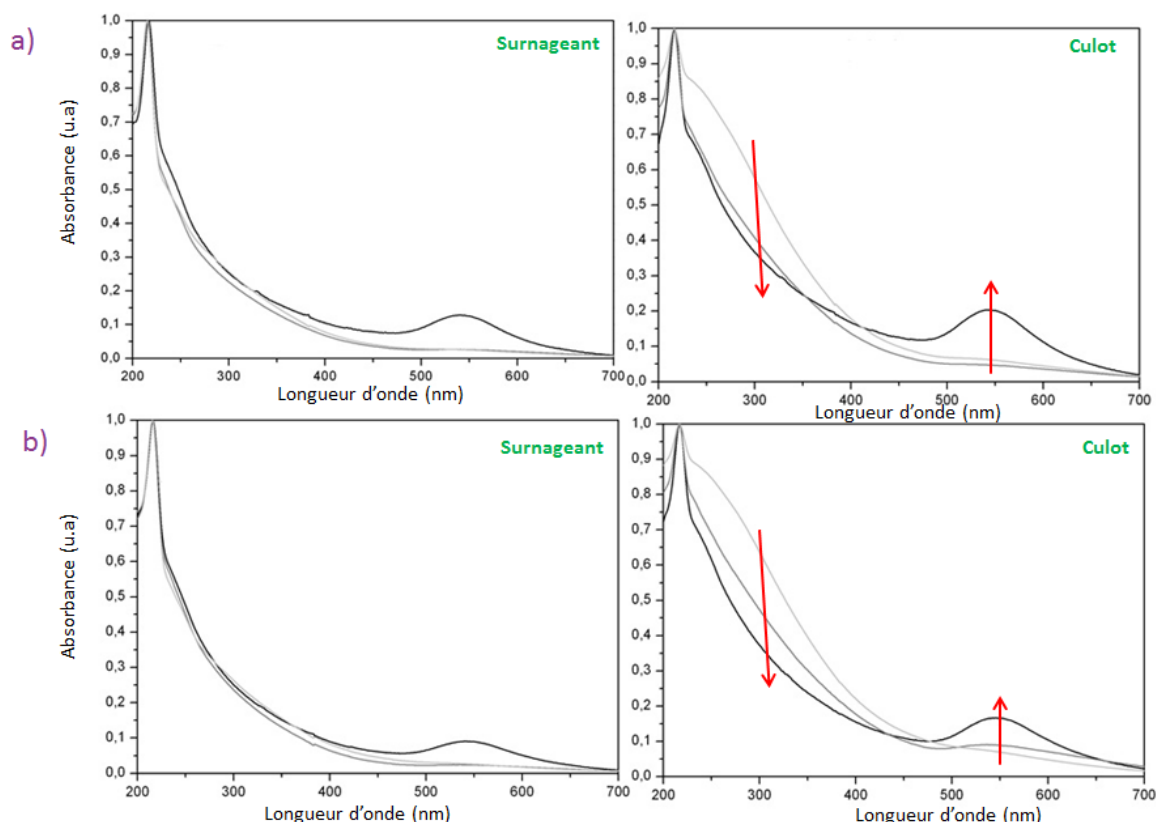
**Figure 3.25 :** Spectre UV-visible du surnageant (ligne noire continue), du culot (ligne grise continue) de l'échantillon  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$  réalisé en milieu basique. En ligne pointillée on retrouve le sel d'or en milieu basique.

Après toutes les centrifugations pour les NPs formées en milieu basique, nous rajoutons quelques gouttes de  $\text{NaBH}_4$  au surnageant. Aucune réaction n'est observable prouvant de nouveau l'absence du sel d'or dans le surnageant. Le culot révèle une signature plasmonique importante qui peut indiquer la présence d'agrégats d'or probablement.

Trois ajouts de sel d'or et de leur réducteur le  $\text{NaBH}_4$  ont été réalisés dans les mêmes conditions, le but était de préparer ces nanobilles par l'intermédiaire de la croissance « seeded growth » comme déjà mentionnée précédemment.

Entre chaque ajout du sel d'or, ces NPs sont purifiées par centrifugation puis redispersées dans l'eau. L'absorbance du surnageant et du culot des NPs de  $\text{cluster}@\text{SiO}_2@\text{Au}$  réalisées en milieu basique avec une quantité de sel d'or de 12 et 18 mg respectivement a été mesurée pour faire un suivi (Figure 3.26).

Dans tous les cas, la bande d'absorption du plasmon augmente en intensité avec les ajouts de sel d'or ce qui est normal au regard des images obtenues en MET. L'augmentation est bien plus importante sur le dernier ajout pour les deux échantillons. Cette bande plasmonique importante correspond bien à des agrégats d'or à la surface des billes de silice.



**Figure 3.26 :** Spectre UV-visible des échantillons  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$  en milieu basique avec 12 mg de sel d'or en a) et 18 mg de sel d'or en b). Le trait de couleur gris correspond au premier ajout, le trait de couleur gris foncé correspond au deuxième ajout et le trait de couleur noir correspond au troisième ajout de sel d'or.

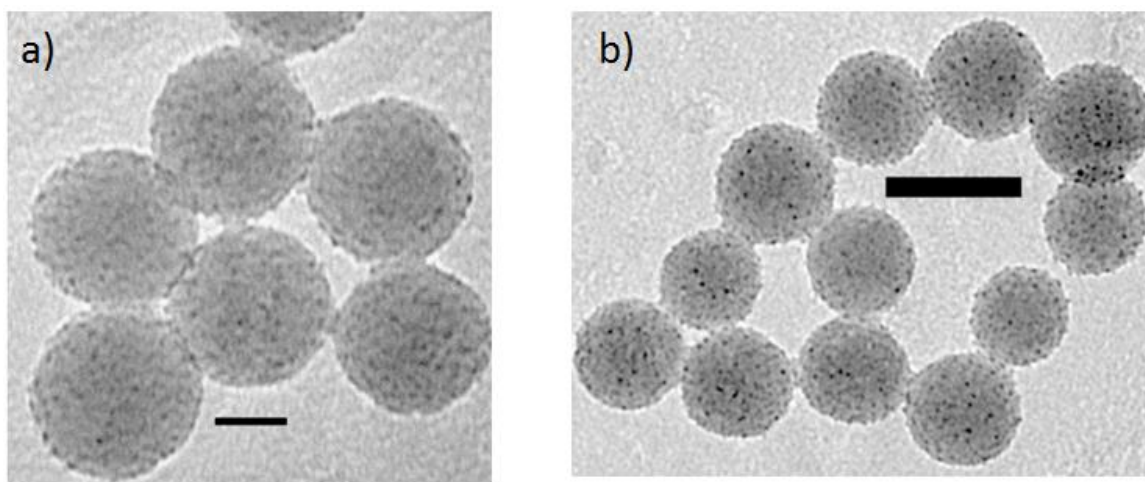
### 3.3.3. Caractérisation des NPs de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ obtenues par réduction sous excitation UV

D'après les observations précédentes, nous avons pu conclure que la principale limite dans nos synthèses provient du fait que nous utilisons un réducteur fort, le  $\text{NaBH}_4$ , qui réduit instantanément le sel d'or. Dans ce but, nous avons refait les manipulations précédentes (en partant toujours de 12 et 18 mg de sel d'or), mais en utilisant l'irradiation par rayon UV pour réduire le sel d'or. Le pH utilisé est supérieur à 10. De plus, nous avons limité l'ajout du sel d'or à deux fois, car au bout de trois ajouts dans les manipulations précédentes, il y a la présence d'un large excès de sel d'or, augmentant ainsi la possibilité de formation d'agrégats.

#### 3.3.3.1. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

Tous les échantillons ont été irradiés sous UV pendant 12h suite au premier ajout de sel d'or. La Figure 3.27 montre les clichés MET obtenus en fonction de la concentration en sel d'or.



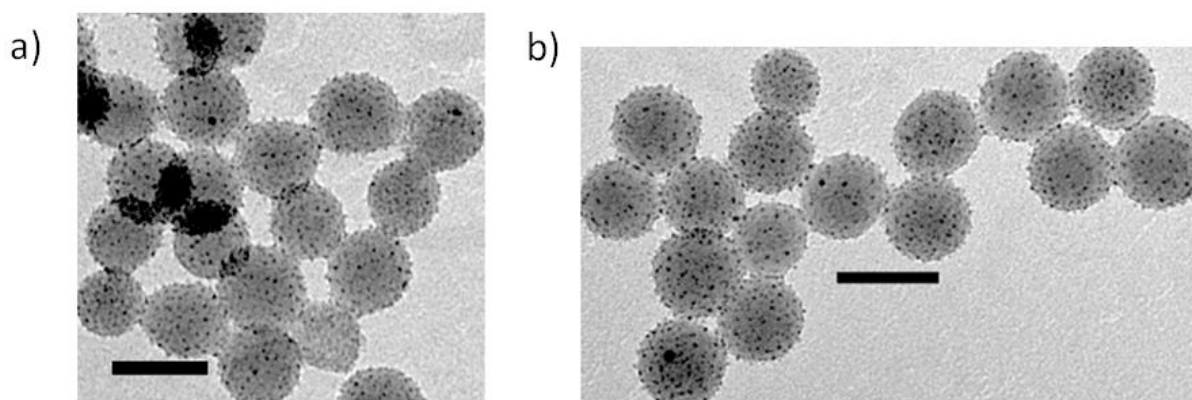


**Figure 3.27 :** Cliché MET des NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$  en partant de 12 mg de sel d'or dans a) et 18 mg dans b). Ces échantillons sont exposés sous UV pendant 12h. La barre d'échelle est de 20 nm dans a) et 50 nm dans b).

Les clichés montrent une répartition homogène des NCs d'or avec un diamètre moyen de 1,8 nm (+ 0,2) pour l'échantillon avec 12 mg de sel d'or et de l'ordre de 2,2 nm (+ 0,3) pour l'échantillon avec 18 mg de sel d'or.

Suite au deuxième ajout de 6 mg de sel d'or, nous remarquons clairement une croissance des nanocristaux d'or. Le diamètre moyen de ces NCs est de 2,7 nm (+ 0,3) dans a) et 3,5 nm (+ 0,3) dans b).

Pour conclure, nous avons réussi à faire croître *in situ* des nanocristaux d'or et la réussite de cette synthèse provient de l'utilisation d'un réducteur doux contrairement à ce que nous avons observé lors de l'utilisation du  $\text{NaBH}_4$  comme réducteur.



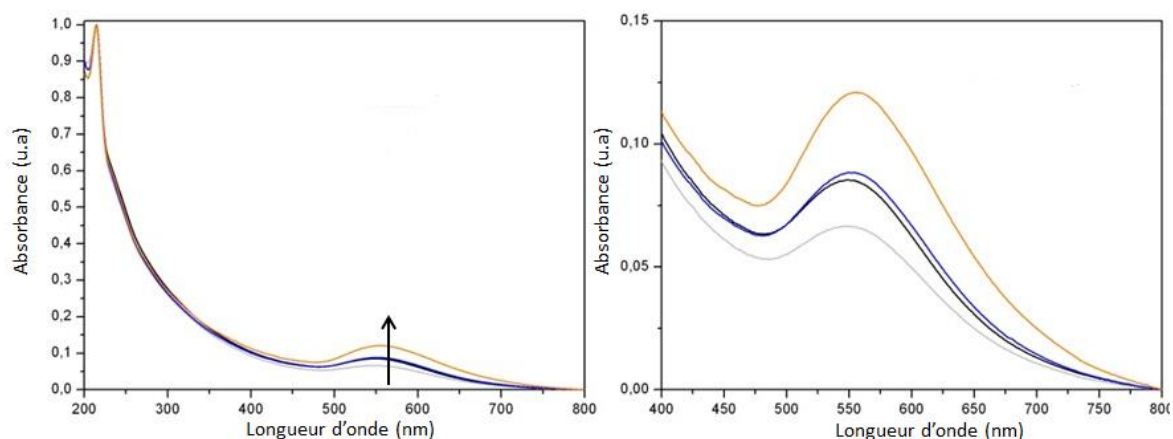
**Figure 3.28 :** Cliché MET des NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$  en partant de 12 mg de sel d'or dans a) et 18 mg dans b). Après le 2<sup>ème</sup> ajout de sel d'or, ces échantillons sont exposés sous excitation UV pendant 12h. La barre d'échelle est de 50 nm.



### 3.3.3.2. Absorption UV-visible

Nous avons effectué le suivi de l'absorption suite au 2<sup>ème</sup> ajout de sel d'or, les deux échantillons sont placés dans des cuvettes en quartz étanches à l'air sous la lampe UV ( $\lambda_{exc}=365$  nm, 6W) et irradiés pendant 12h. A l'œil nu, nous remarquons qu'au bout de 7h la couleur passe progressivement du jaune au bordeaux confirmant ainsi la formation des NPs d'or *in situ* sous l'excitation UV. L'absorption a été mesurée pendant 7, 8, 10 et 12h.

Nous constatons que plus l'échantillon est irradié par la lumière UV, plus la bande plasmonique est intense et est légèrement décalée vers le rouge (Figure 3.29). Nous pouvons expliquer ceci par le fait que dans ce cas la réduction du sel d'or n'est pas instantanée comme dans le cas du  $NaBH_4$ . Nous pouvons expliquer ce décalage par le fait que dans ce cas la réduction du sel d'or n'est pas instantanée comme dans le cas du  $NaBH_4$ . De plus, ce type de bande plasmonique intense n'est pas attendu pour des NCs d'or de taille inférieure à 5 nm<sup>48, 49</sup>. Bien que l'aspect global de notre échantillon soit représenté dans la Figure 3.28, la bande plasmonique relativement importante et décalée vers le rouge montre qu'il existe une partie minoritaire de l'échantillon qui contient probablement des nanoagrégats d'or de taille bien supérieure, mais que nous n'avons pas pu observer sur nos images MET. Nous n'avons pas trouvé de moyen pour les éliminer totalement et ce point reste à améliorer.



**Figure 3.29 :** Spectres d'absorption de l'échantillon contenant 18 mg de sel d'or après le deuxième ajout en fonction de la durée de l'irradiation sous lampe UV. La courbe grise correspond à une irradiation pendant 7h, la courbe noire à celle pendant 8h, la courbe bleu pendant 10h et l'orange pendant 12h.

## 3.4. Vers les NPs hybrides magnétiques et plasmoniques $Cs_2Mo_6Br_{14}-\gamma Fe_2O_3@SiO_2@Au$

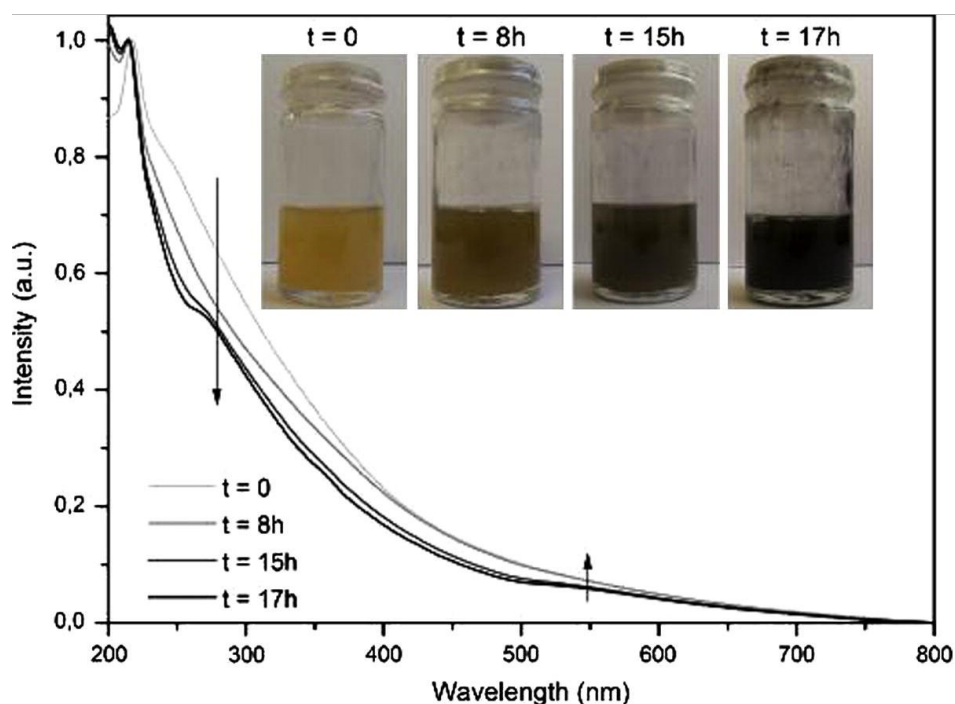
La dernière étape de nos expériences a consisté à rassembler tous les nanoobjets utilisés pendant la thèse (cluster de métaux de transition, NCs de maghémite et d'or) dans une seule et même NPs de silice, tout en gardant en mémoire que notre objectif était de développer une méthode très simple en essayant de minimiser le nombre d'étapes de synthèse, qui sont dans la plupart des cas très délicates à reproduire.

Typiquement, les nanoparticules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$  ont été préparées comme suit : une suspension aqueuse de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  NPs avec des noyaux magnétiques de 10,5 nm (4 mL, 12 g/L) a été ajustée à pH 12 avec une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  28%. La suspension a été lentement ajoutée à une solution de sel d'or (13,6 mg dans 1,5 mL d'eau) et laissée sous agitation pendant une nuit. La suspension a ensuite été purifiée 3 fois par centrifugation/dispersion (10000 g) dans l'eau et le précipité a été finalement mis en suspension dans 10 mL d'eau.

Après l'immobilisation des ions  $\text{Au}^{3+}$  à la surface des nanoparticules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , l'échantillon a été illuminé par une source de lumière UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm, 6 W) afin que la nucléation des ions  $\text{Au}^{3+}$  *in situ* se fasse doucement et lentement. Il est à noter qu'à nouveau, l'utilisation d'un réducteur tel que le  $\text{NaBH}_4$  a conduit à la formation d'agrégats de tailles différentes et inhomogènes de NCs d'or.

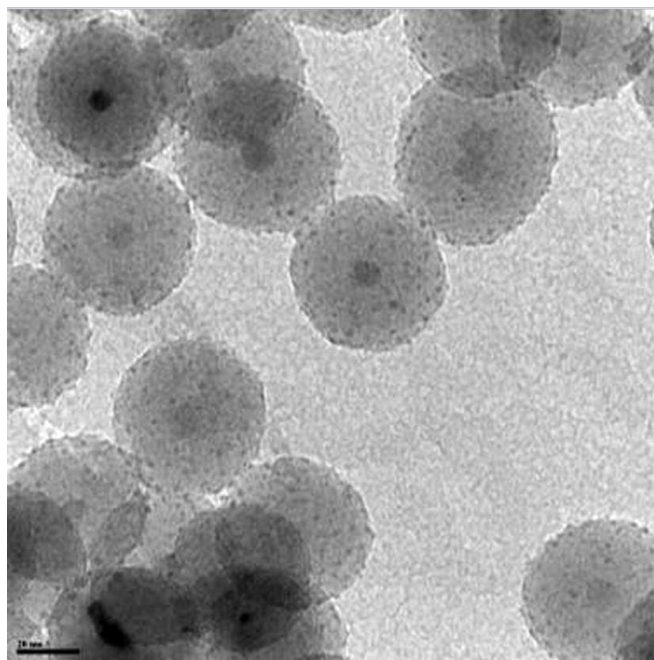
La Figure 3.30 rapporte le temps d'évolution de l'absorption de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$  sous une excitation de lumière UV pendant 17 h, ainsi que les photos correspondantes de la suspension. Au cours de l'irradiation, l'intensité de l'absorbance diminue entre 250 et 500 nm tandis qu'elle augmente vers 550 nm après 15 h. Cette caractéristique est liée à la disparition du sel d'or au profit de la formation des NCs d'or. La forme de la bande plasmonique est légèrement asymétrique et, à cause d'une diffusion importante, son intensité est très faible et centrée autour de 550 nm. La couleur de la suspension se transforme progressivement du jaune au gris foncé pendant l'illumination sous la lumière UV.

Il apparaît dans la Figure 3.30 qu'une fraction d'or générée par le processus d'irradiation est collée aux parois du flacon. Cela est dû à la formation de gros agrégats d'or qui sont collés sur le flacon à cause de sa position horizontale pendant l'irradiation. Ces agrégats sont éliminés lors de la purification par les étapes successives de centrifugation.



**Figure 3.30** : Evolution du spectre d'absorption d'une suspension de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}^{3+}$  sous irradiation UV en fonction du temps. La couleur de la suspension a changé progressivement du jaune au gris-noir ce qui prouve la formation de nanoparticules d'or.

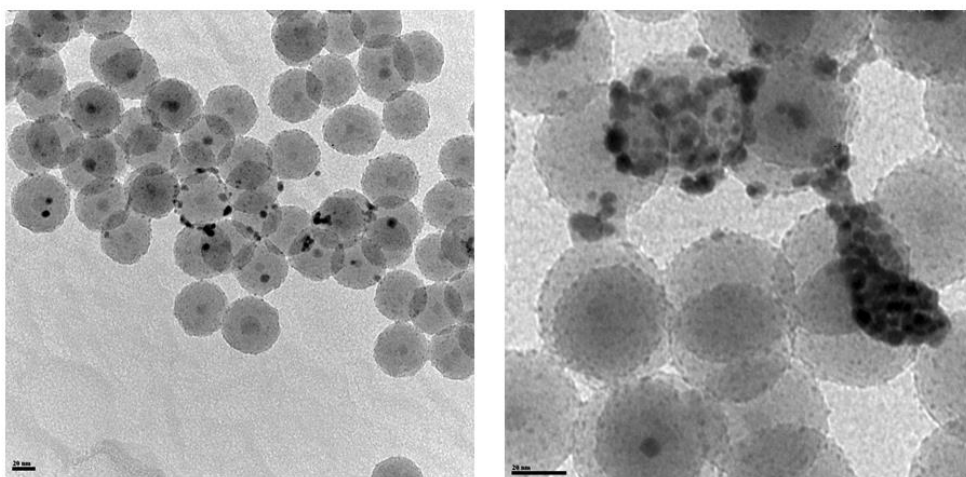
Après les purifications, des analyses au MET ont été réalisées sur ces NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$ . Elles révèlent une distribution homogène de très petits NCs d'or ( $< 2$  nm) sur toute la surface des nanoparticules de silice (Figure 3.31).



**Figure 3.31** : Image MET de NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$ . La taille du noyau magnétique au centre est de 10,5 nm. Les nanocristaux d'or apparaissent comme des petits spots plus sombres.

A nouveau la faible bande plasmonique centrée à 550 nm est probablement due à la contribution de plus grands nanocristaux d'environ 10 nm et/ou des agrégats d'or qui sont présents à la surface de la silice (Figure 3.32). La présence de ces agrégats d'or contribue fortement à la couleur grise de la suspension, mais n'est pas représentative de la morphologie majoritaire de l'échantillon.

Pour résumer, nous avons réussi à préparer des NPs de silice multifonctionnelles en quantité importante (supérieur au gramme) et ce de manière reproductible. L'étude des propriétés de luminescence reste à faire. Ce type de NPs pourrait avoir un intérêt pour des applications en nanobiotechnologies et en catalyse.



**Figure 3.32 :** Images MET supplémentaires de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$ .

### 3.5. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse de NPs d' $\text{Au}-\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ , de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2@\text{Au}$  ainsi que des nanoparticules hybrides magnétiques, luminescentes et plasmoniques  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$  via le procédé de microémulsion inverse E/H. Notre objectif de développer une méthode simple et élégante a été atteint.

Ainsi, nous avons réussi à faire croître *in situ* des nanocristaux d'or avec des clusters d'éléments de transition à l'intérieur des billes de silice. De plus, par une simple modification du pH du milieu, il a été possible de déposer à la surface de NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  des nanocristaux d'or dont le diamètre était inférieur à 5 nm. Et finalement, en se basant sur les résultats obtenus, nous avons réussi à synthétiser des NPs multifonctionnelles de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$ . Le but étant d'obtenir un système hybride unique qui possède des propriétés magnétiques, luminescentes et plasmoniques. La principale difficulté, pour ce nouveau système, est de préserver la luminescence des unités de cluster, qui est déjà affectée par la présence des nanocristaux magnétiques. En effet, les caractérisations optiques montrent que ces systèmes restent à optimiser en ce qui concerne l'extinction de la luminescence des clusters de molybdène par les NCs magnétiques ou photoniques.

Néanmoins, ces nouvelles nanoparticules multifonctionnelles  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}-\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$  constituent des candidats intéressants pour des applications théranostiques. En effet, une thérapie importante concerne le traitement des cancers par hyperthermie qui est considéré comme un traitement complémentaire à la chimiothérapie et/ou la radiothérapie des cellules cancéreuses<sup>50-52</sup>. Ce traitement consiste à chauffer localement des cellules cancéreuses à une température supérieure à 37 °C. L'augmentation de la température locale est basée sur le fait que d'une part les nanocristaux magnétiques une fois exposés à une variation de champs magnétiques génèrent de la chaleur par les relaxations de Néel et Brown<sup>53, 54</sup> et d'autre part les nanocristaux d'or sous forme de nanoshell peuvent convertir la lumière NIR absorbée en chaleur. Ces NCs, utilisés comme source locale de chaleur, peuvent détruire d'une façon très localisée des cellules cancéreuses en déclenchant le mécanisme de mort cellulaire ou apoptose, tout en limitant les effets sur les cellules saines. En effet, les cellules cancéreuses sont sensibles à des températures voisines de 41,5 °C à 43°C en comparaison à leurs homologues saines plus résistantes.

## Références

1. S. Eustis and M. A. El-Sayed, *Chemical Society Reviews*, 2006, **35**, 209-217.
2. J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society*, 1951, 55.
3. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1994, 801-802.
4. P. Barnickel and A. Wokaun, *Molecular Physics*, 1990, **69**, 1-9.
5. F. Kim, J. H. Song and P. D. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 14316-14317.
6. K. kurihara, *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**, 2579-2582.
7. A. M. Eremenko, N. P. Smirnova, I. P. Mukha and H. R. Yashan, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, **46**, 54-61.
8. L. M. Liz-Marzan, M. Giersig and P. Mulvaney, *Langmuir*, 1996, **12**, 4329-4335.
9. L. M. Liz-Marzan, M. Giersig and P. Mulvaney, *Chemical Communications*, 1996, 731-732.
10. Q. Wu, Z. Wang, X. Kong, X. Gu and G. Xue, *Langmuir*, 2008, **24**, 7778-7784.
11. I. Pastoriza-Santos, D. S. Koktysh, A. A. Mamedov, M. Giersig, N. A. Kotov and L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, 2000, **16**, 2731-2735.
12. F. Zhang, G. B. Braun, Y. Shi, Y. Zhang, X. Sun, N. O. Reich, D. Zhao and G. Stucky, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 2850-+.
13. N. M. Bahadur, T. Furusawa, M. Sato, F. Kurayama, I. A. Siddiquey and N. Suzuki, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **355**, 312-320.
14. H. Cong, R. Toftegaard, J. Arnbjerg and P. R. Ogilby, *Langmuir*, 2010, **26**, 4188-4195.
15. C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof and A. van Blaaderen, *Langmuir*, 2003, **19**, 6693-6700.
16. H. B. Lee, Y. M. Yoo and Y.-H. Han, *Scripta Materialia*, 2006, **55**, 1127-1129.
17. E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno and L. M. Liz-Marzan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **264**, 385-390.
18. M. Sangermano, S. Perruchas, T. Gacoin and G. Rizza, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008, **209**, 2527-2527.
19. Y. Han, J. Jiang, S. S. Lee and J. Y. Ying, *Langmuir*, 2008, **24**, 5842-5848.
20. E. Fanizza, N. Depalo, L. Clary, A. Agostiano, M. Striccoli and M. L. Curri, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3272-3282.
21. H. Wang, K. Schaefer and M. Moeller, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 3175-3178.
22. Belevant.Vi, G. R. Kolonin and Ryakhovs.Sk, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1972, **17**, 2492.
23. S. Ivanova, C. Petit and V. Pitchon, *Applied Catalysis a-General*, 2004, **267**, 191-201.
24. J. A. Peck, C. D. Tait, B. I. Swanson and G. E. Brown, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1991, **55**, 671-676.
25. S. Link and M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 8410-8426.
26. G. Mie, *Annalen Der Physik*, 1908, **25**, 377-445.
27. A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. G. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez and P. G. Schultz, *Nature*, 1996, **382**, 609-611.
28. D. L. Feldheim and C. D. Keating, *Chemical Society Reviews*, 1998, **27**, 1-12.
29. E. Katz and I. Willner, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, **43**, 6042-6108.
30. C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic and J. J. Storhoff, *Nature*, 1996, **382**, 607-609.
31. J. J. Storhoff and C. A. Mirkin, *Chemical Reviews*, 1999, **99**, 1849-1862.
32. M. C. Daniel and D. Astruc, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 293-346.
33. C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander and N. J. Halas, *Nano Letters*, 2005, **5**, 1569-1574.
34. M. Everts, V. Saini, J. L. Leddon, R. J. Kok, M. Stoff-Khalili, M. A. Preuss, C. L. Millican, G. Perkins, J. M. Brown, H. Bagaria, D. E. Nikles, D. T. Johnson, V. P. Zharov and D. T. Curiel, *Nano Letters*, 2006, **6**, 587-591.
35. J. Eastoe, M. J. Hollamby and L. Hudson, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, **128**, 5-15.

36. L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, 2006, **22**, 32-41.
37. H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni and J. Wang, *Langmuir*, 2008, **24**, 5233-5237.
38. J. M. Romo-Herrera, R. A. Alvarez-Puebla and L. M. Liz-Marzan, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1304-1315.
39. J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, F. J. G. de Abajo and L. M. Liz-Marzan, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 13361-13366.
40. N. Nerambourg, M. H. V. Werts, M. Charlot and M. Blanchard-Desce, *Langmuir*, 2007, **23**, 5563-5570.
41. H. Chen, T. Ming, L. Zhao, F. Wang, L.-D. Sun, J. Wang and C.-H. Yan, *Nano Today*, 2010, **5**, 494-505.
42. G. Schneider, G. Decher, N. Nerambourg, R. Praho, M. H. V. Werts and M. Blanchard-Desce, *Nano Letters*, 2006, **6**, 530-536.
43. M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalae, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong and U. Wiesner, *Nature*, 2009, **460**, 1110-U1168.
44. J. H. Kim, W. W. Bryan and T. R. Lee, *Langmuir*, 2008, **24**, 11147-11152.
45. T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas and T. R. Lee, *Langmuir*, 2002, **18**, 4915-4920.
46. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott and N. J. Halas, *Chemical Physics Letters*, 1998, **288**, 243-247.
47. S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee and N. J. Halas, *Langmuir*, 1998, **14**, 5396-5401.
48. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar and R. L. Whetten, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101**, 3706-3712.
49. A. Henglein, *Langmuir*, 1999, **15**, 6738-6744.
50. C. C. Berry and A. S. G. Curtis, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2003, **36**, R198-R206.
51. A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials*, 2005, **26**, 3995-4021.
52. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset and E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**, 2161-2175.
53. R. Hergert, W. Andra, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter and W. Kaiser, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **201**, 420-422.
54. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert and E. Duguet, *Progress in Solid State Chemistry*, 2006, **34**, 237-247.





## Chapitre 4 : Etudes de la toxicité et applications des NPs fonctionnalisées

Ce chapitre est dédié d'une part, à l'étude de la toxicité des nanoparticules fonctionnelles @SiO<sub>2</sub> contenant des clusters d'éléments de transition, le Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>, avec ou sans nanocristaux plasmoniques d'or sur trois lignées cellulaires différentes. Ce travail a été réalisé par Sylvie Tricot sous la direction de Sylvie Jeanne et Pascal Pellen à l'Université de Rennes 1. D'autre part, une étude visuelle par microscopie de fluorescence en temps retardé des NPs de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>@SiO<sub>2</sub> sera présentée. Cette étude a été réalisée en partenariat avec l'entreprise Chromalys.

### 4.1. Etudes de la toxicité

#### 4.1.1. Introduction à la nanotoxicité

Le développement rapide de la nanotechnologie dans la dernière décennie a créé une myriade de nanomatériaux manufacturés. Les particules nanométriques sont largement utilisées dans la production industrielle ainsi que dans la recherche scientifique, biologique et médicale (cf. chapitre 1).

Bien que la toxicologie des nanomatériaux de carbone ou de TiO<sub>2</sub><sup>1, 2</sup> et des QDs<sup>3, 4</sup> soit largement étudiée, d'autres matériaux nécessitent d'être étudiés. Nous avons vu dans les chapitres précédents que les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> ont trouvé des applications dans divers domaines. Au cours de ces dernières années, l'utilisation des nanoparticules de silice a été largement étendue à des domaines biomédicaux et biotechnologiques tels que des biocapteurs et des biomarqueurs<sup>5-7</sup>. Jusqu'à présent, la silice amorphe est généralement considérée comme non toxique pour les voies traditionnelles d'exposition, telles que l'inhalation ou l'ingestion orale qui présentent peu ou pas de risques liés à la santé. Pourtant, des nanoparticules de silice ont montré une cytotoxicité induite par un stress oxydatif dans différents types de lignées cellulaires de mammifères en culture<sup>8</sup>. De plus, des études ont démontré que les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> peuvent provoquer une stimulation pro-inflammatoire dans les cellules endothéliales<sup>9</sup>. Comme les applications potentielles utilisant de la silice touchent des domaines tels que la bioanalyse et l'imagerie ou le diagnostic, ces particules peuvent être directement injectées dans le corps humain. Il est connu qu'une fois injectés, les nanomatériaux semblent capables de se distribuer dans la plupart des organes et même peuvent franchir les barrières biologiques<sup>10, 11</sup>. Dans ce contexte biomédical, l'internalisation de SiO<sub>2</sub> fonctionnalisée (@SiO<sub>2</sub>) est assez facilement réalisable par des modifications de surface et par l'aptitude à intercaler des espèces fluorescentes à l'intérieur de ces particules. Par exemple, des NPs de SiO<sub>2</sub> fonctionnalisées avec du rouge neutre ont été utilisées pour surveiller le niveau des nutriments d'une variété intracellulaire<sup>4</sup>. De même, un traitement du cancer du sein par l'utilisation des Au@SiO<sub>2</sub> a été proposé<sup>12</sup>.

Comme nous avons déjà démontré dans les chapitres 2 et 3, il est possible avec le procédé de microémulsion inverse de préparer de grandes quantités de billes de silice incorporant des

nanocristaux plasmoniques ou magnétiques et luminescents incorporant des clusters d'éléments de transition à base de Mo. Même après une forte dispersion dans la matrice organique ou inorganique, ces clusters présentent une large bande d'émission dans le rouge et NIR (550-900 nm), centrée autour de 700 nm<sup>13, 14</sup>, ce qui est particulièrement intéressant pour des applications de la biotechnologie car cela correspond à une faible absorption des tissus humains à ces longueurs d'onde. En outre, ces derniers pourraient générer de l'oxygène singulet sous irradiation, ce qui est d'un intérêt particulier pour les applications de thérapie photodynamique (PDT)<sup>15</sup>. Ainsi tous ces travaux ont déjà démontré que les clusters (Mo<sub>6</sub>) peuvent représenter une alternative complémentaire aux luminophores traditionnels (colorants organiques, QDs ou nanocristaux à base de lanthanides) développés pour des applications théranostiques mais il reste à étudier leur toxicité. Dans ce travail, trois types de nanoparticules différentes seront utilisés : SiO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub> (noté CMB@SiO<sub>2</sub>) et [Au-Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> (noté Au-CMB@SiO<sub>2</sub>).

L'objectif de cette étude était d'évaluer la cytotoxicité des NPs fonctionnelles @SiO<sub>2</sub> contenant des clusters d'éléments de transition Mo<sub>6</sub> avec ou sans nanocristaux d'or dans différentes lignées cellulaires. Ces lignées cellulaires sélectionnées sont des cellules épithéliales pulmonaires (A549), orales (KB) ainsi que des cellules de fibroblastes pulmonaires (L929). La cytotoxicité des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> pures préparées dans les mêmes conditions a été évaluée en parallèle.

#### 4.1.2. Mode opératoire

La toxicité des nanoparticules est connue pour être étroitement liée à leurs caractéristiques physico-chimiques et parmi elles la taille, la forme, la surface spécifique, la charge de surface et la composition chimique<sup>16</sup>. Donc, ces nanoparticules peuvent avoir de nouveaux profils de toxicité en raison de leur réactivité accrue et donc doivent être utilisées avec précaution. Il est donc intéressant d'étudier la toxicité de ces nouvelles nanoparticules de silice dans les cellules avec lesquelles elles pourraient être potentiellement en contact.

Les tests de toxicité *in vitro* sont généralement générés via des cellules en croissance dans des puits et en les exposants à des doses variables de nanoparticules dispersées dans le milieu de culture. Il faut noter que ce procédé 2D expérimental ne reproduit pas la situation physiologique 3D. Dans ce travail, nous avons eu la possibilité d'utiliser des modèles de culture 3D et de comparer les deux modèles. Généralement, les cultures 3D donnent des informations complémentaires au milieu de culture 2D.

Les NPs de SiO<sub>2</sub> ainsi que les NPs de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub> et de [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>-Au]<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> ont été synthétisées comme décrits en détail dans le chapitre 3.

#### Culture cellulaire

Pour les analyses, les cellules ont été cultivées jusqu'à la sous-confluence dans un milieu RPMI-1640 (Lonza) pour la lignée cellulaire A549 et dans DMEM (Lonza) pour les deux autres (KB et L929), ensuite nous rajoutons 2 mM de L-glutamine, 100 µg/mL de pénicilline, 100 µg/mL de streptomycin, 25 mM de HEPES avec l'addition de 10 % de sérum de veau

foetal (FCS). Ces cultures ont été maintenues à 37 °C dans une atmosphère humidifiée à 5% de CO<sub>2</sub> avec deux ou trois passages par semaine. Les cellules confluentes ont été détachées avec un mélange trypsine/EDTA pendant 5 min.

Pour le modèle 2D, les cellules ont été cultivées avec des concentrations de 1.10<sup>4</sup> cellules/mL, 0,9.10<sup>4</sup> cellules/mL et 0,75.10<sup>4</sup> cellules/mL pour A549, KB et L929 respectivement.

Pour le modèle 3D, des plaques de 96-puits ont été traitées par 1 % d'agarose préparé dans une solution saline tamponnée au phosphate (PBS) avec Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> pour former un film épais de surface non adhésive. Chaque type cellulaire a été détaché avec un mélange trypsine/EDTA et une suspension cellulaire unique (700 cellules/200µL pour A549, 100 cellules/200µL pour KB et L529) a été préparée dans un milieu de culture complet et cultivée sur des plaques individuelles pour initier la formation des sphéroïdes.

### **Exposition des matériaux**

Les suspensions des nanoparticules de @SiO<sub>2</sub> étaient filtrées d'une façon stérile et stockées à 4 °C. Dans chaque analyse, les suspensions ont été fraîchement diluées dans le milieu de culture cellulaire à des concentrations de 1 µg/mL, 10 µg/mL et 100 µg/mL chacune. Après la culture des cellules dans le milieu complet initial, ce milieu a été remplacé par du DMEM à faible sérum ou RPMI (contenant 0,1 % de FBS) pour empêcher l'agglomération des particules. Les suspensions de nanoparticules fraîchement dispersées ont été appliquées immédiatement aux cellules. Les cellules sans ajout de nanoparticules ont été utilisées comme des cellules de contrôle dans chaque dosage. Après 30 heures, les cultures cellulaires conventionnelles ont été exposées à des nanoparticules pendant 1 et 4 jours dans la plage de concentrations. Après 4 jours de croissance, les sphéroïdes ont été exposés à la même gamme de concentrations pendant 4 jours.

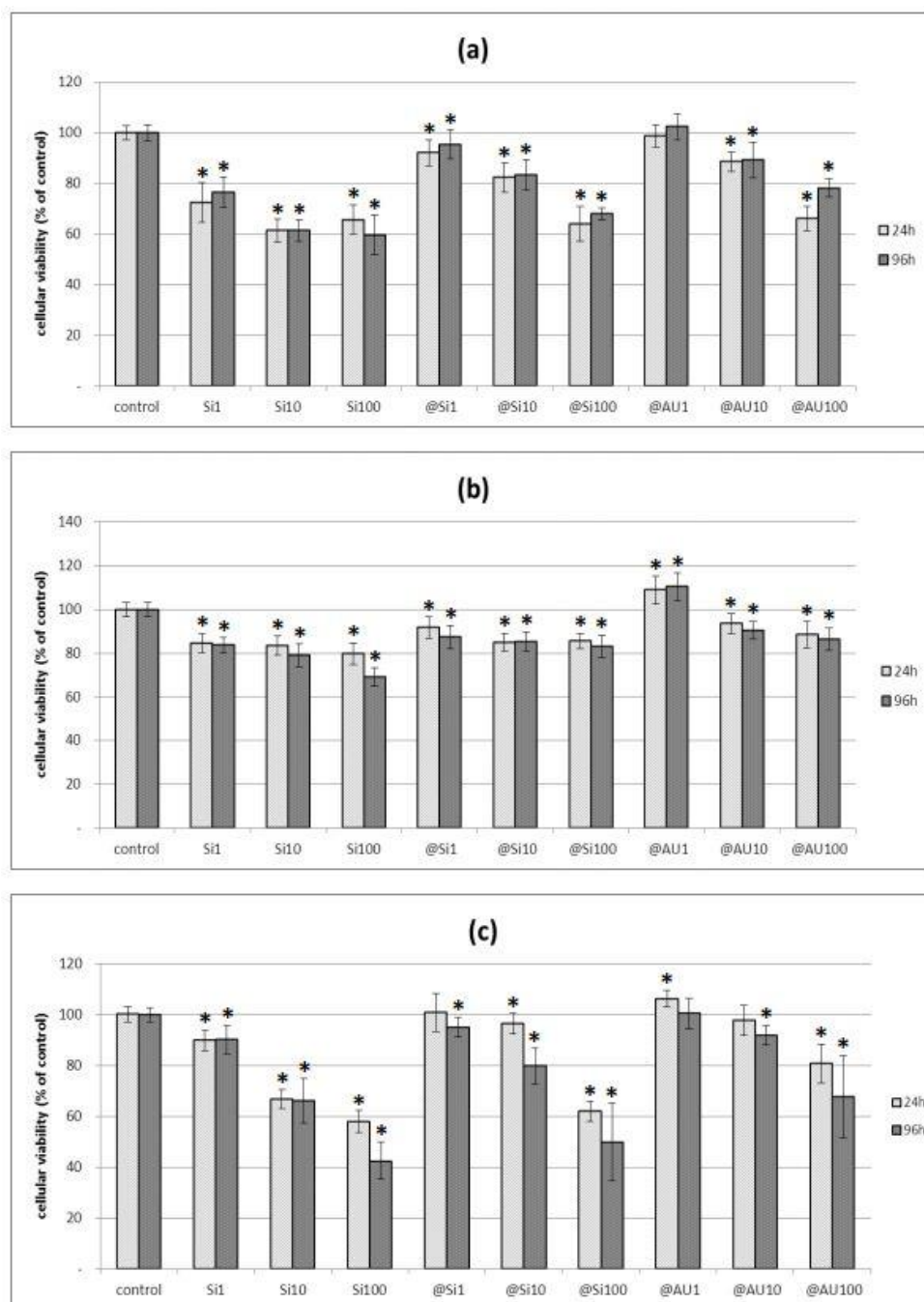
### **4.1.3. Cytotoxicité des NPs Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>, Au-Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>**

#### **4.1.3.1. Evolution la cytotoxicité en fonction du temps et de la dose utilisée dans des modèles de culture cellulaire en 2D**

Après l'exposition des cellules A549 aux CMB@SiO<sub>2</sub>, Au-CMB@SiO<sub>2</sub> et des billes de silice SiO<sub>2</sub> avec des doses de 1, 10 et 100 µg/mL pendant 24h et 96h, la viabilité des cellules a diminué en fonction des taux de dose dans ce modèle de culture cellulaire classique. D'une manière très intéressante, la cytotoxicité des NPs d'Au-CMB@SiO<sub>2</sub> a provoqué une diminution de la viabilité des cellules avec des pourcentages de 100%, 90% et 65% pour chaque concentration, respectivement, mais cette cytotoxicité est plus faible par rapport à celle des NPs de CMB@SiO<sub>2</sub> et des nanoparticules de silice pure. D'autre part, il n'y a pas eu une dépendance de la cytotoxicité en fonction du temps (Figure 4.1 a).

Pour les cellules L929, les viabilités cellulaires en fonction des doses utilisées à 24h étaient de plus de 100%, 95% et 88% après exposition à chacune des concentrations des NPs d'Au-CMB@SiO<sub>2</sub>. Des résultats similaires ont été observés à 96h (Figure 4.1 b).

Contrairement aux deux autres lignées cellulaires, la viabilité cellulaire des cellules KB diminue d'une façon significative en fonction de la dose utilisée et du temps pour chacun des nanomatériaux testés. Une fois de plus, les NPs d'Au-CMB@SiO<sub>2</sub> présentent la plus faible cytotoxicité comparée aux les autres nanoparticules avec des viabilités cellulaires de 100%, 96% et 68% à 96h (Figure 4.1 c).

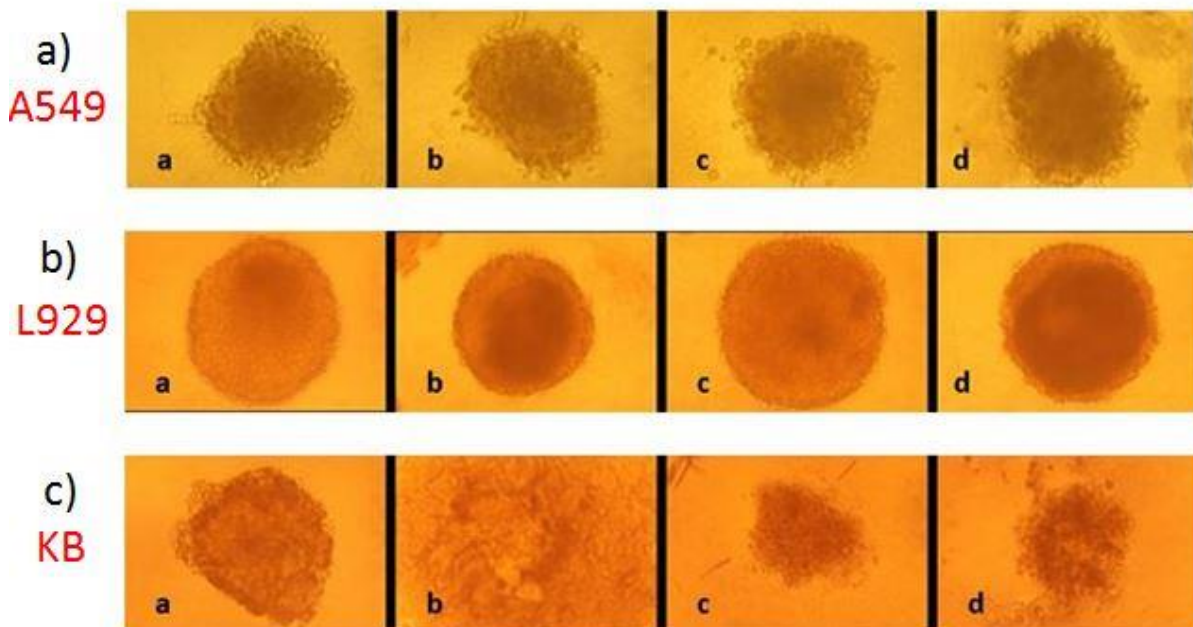


**Figure 4.1 :** Variation en fonction du temps (24 et 96h) de la toxicité selon la concentration de chacune des NPs testées A549 (a), L929 (b) et KB (c) ( $p < 0,005$ ).

#### 4.1.3.2. Cytotoxicité dans le modèle 3D

##### L'intégrité des sphéroïdes

Les deux types de NPs de CMB@SiO<sub>2</sub> et Au-CMB@SiO<sub>2</sub> ne présentent aucune inhibition de la croissance des milieux cultivés 3D des cellules d'A549, même pour des doses élevées. Ces résultats ont été confirmés par l'observation des images à contraste de phase; les sphéroïdes A549 ont montré la même intégrité et la même taille par rapport au témoin, même à la plus forte concentration en nanoparticules (Figure 4.2 a). Des résultats similaires ont été trouvés pour les cellules L929 en 3D. Aucune modification de la courbe de croissance quels que soient les nanomatériaux et quel que soit le taux de la dose (Figure 4.2 b). L'effet inverse a été observé pour les cellules KB. Les NPs de CMB@SiO<sub>2</sub>, Au-CMB@SiO<sub>2</sub> et les nanoparticules de silice SiO<sub>2</sub> étaient cytotoxiques comme prouvé par une inhibition de la croissance des sphéroïdes en fonction des doses utilisées, même à la concentration la plus faible (Figure 4.2 c).



**Figure 4.2 :** Images à contraste de phase des lignées cellulaires A549, L929 et KB. a = contrôle négatif, b = NPs de silice, c = CMB@SiO<sub>2</sub> et d = Au-CMB@SiO<sub>2</sub>

##### Activité métabolique des sphéroïdes

L'addition des NPs d'Au-CMB@SiO<sub>2</sub> et de CMB@SiO<sub>2</sub> au milieu de culture cellulaire n'a pas affecté l'activité métabolique des cellules A549 3D après une exposition pendant 96h indépendamment des doses utilisées. Cependant, les NPs de silice pure provoquent une diminution de la viabilité cellulaire de 78 % pour les concentrations élevées (100 µg/mL).

Pour les cellules L929 en culture cellulaire 3D un pseudo, mais non significatif, effet de prolifération a été observé même avec des NPs de CMB@SiO<sub>2</sub> et d'Au-CMB@SiO<sub>2</sub> quelle

que soit la dose utilisée. Seules les NPs de silice entraînent une diminution de la viabilité cellulaire de 70 % pour une dose de 100 µg/mL.

L'effet de la forte cytotoxicité des nanomatériaux testés sur les cellules KB a été confirmé avec une diminution significative de l'activité métabolique. A nouveau, les NPs d'Au-CMB@SiO<sub>2</sub> présentent la plus faible diminution de la viabilité cellulaire de 88%, 79% et 20% à 1 µg/mL, 10 µg/mL et 100 µg/mL respectivement par rapport aux cellules non-traitées (Figure 4.3).

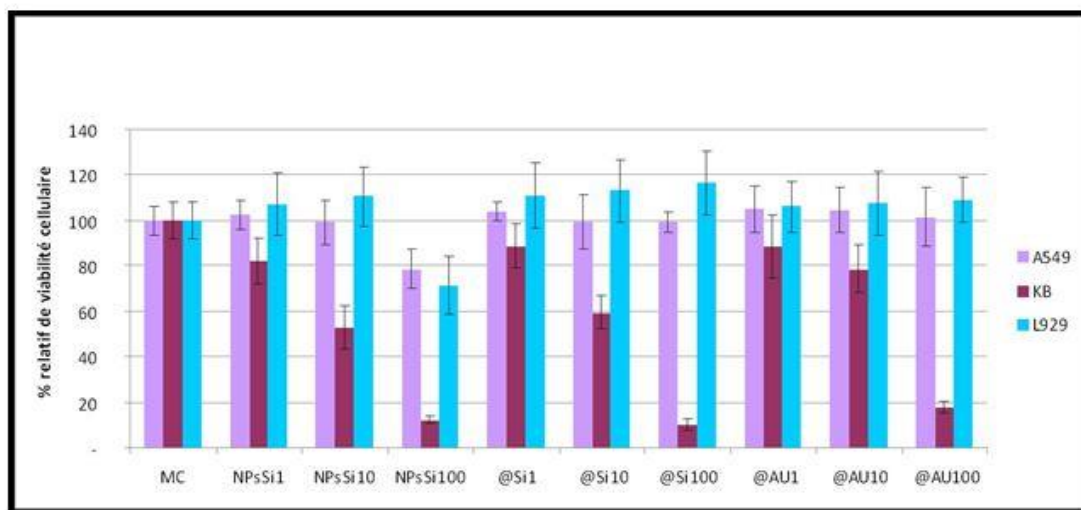


Figure 4.3 : Résultats des tests de PAH pour les sphéroïdes d'A549, L929 et KB à 96h. Les valeurs sont exprimées comme proportion des 10<sup>4</sup> cellules initialement cultivées (p < 0,005).

#### 4.1.3.3. Absence de cytotoxicité des clusters avec et sans or pour 2 lignées cellulaires sur 3

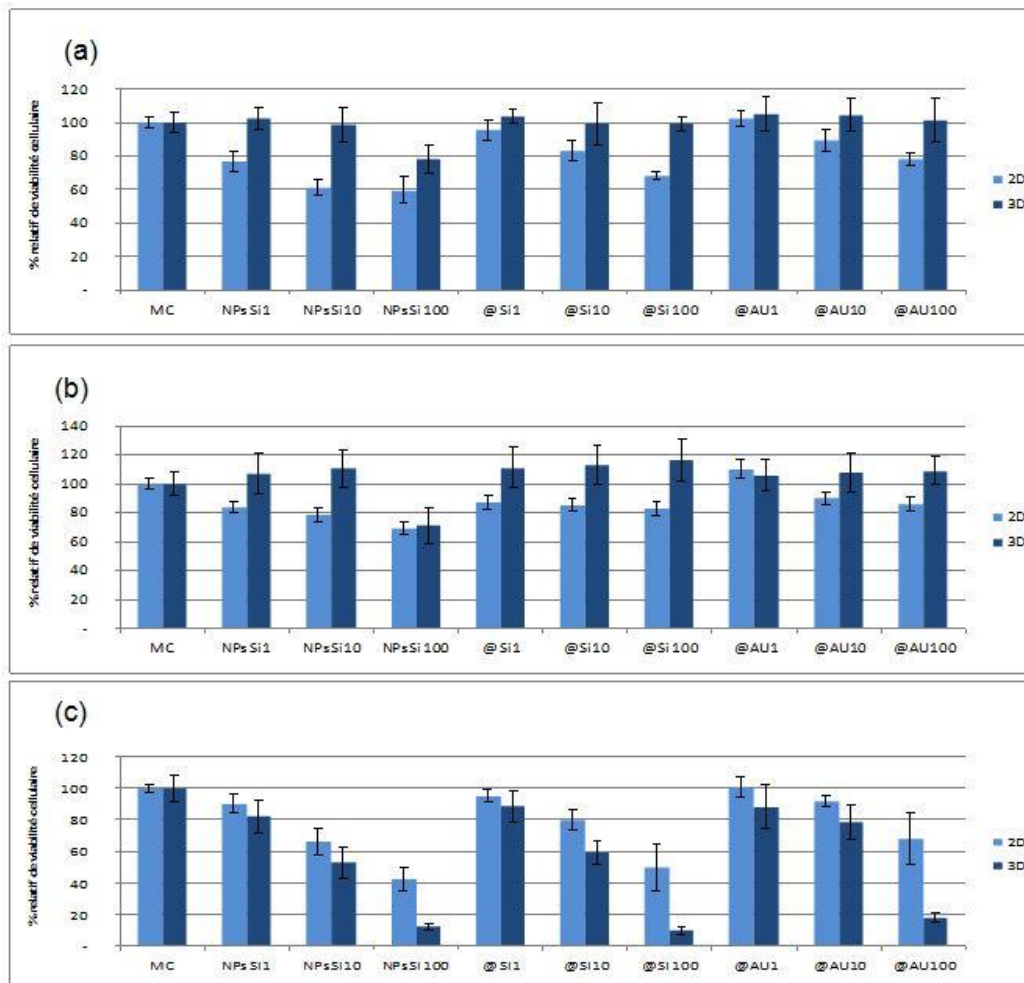
Dans cette étude, la cytotoxicité de deux types de NPs fonctionnelles @SiO<sub>2</sub> a été menée sur trois lignées cellulaires en comparaison avec des nanoparticules de silice pure. En général, l'activité biologique augmente lorsque la taille des particules diminue<sup>17</sup>, une étude a démontré que la composition des particules joue probablement un rôle important dans les effets de cytotoxicité de différentes nanoparticules<sup>18</sup>. D'une façon très intéressante, les deux NPs @SiO<sub>2</sub> contenant du CMB ne présentent aucune toxicité dans les cellules sphéroïdes de A549 et L929 quel que soit le niveau de dose utilisé. Seule l'exposition à des nanoparticules de silice pures à des hautes concentrations induit une diminution significative de la viabilité cellulaire. Dans une étude *in vitro*, Lin *et al.*<sup>8</sup> ont démontré que des NPs de SiO<sub>2</sub> de 15 nm provoque une diminution de la viabilité cellulaire en fonction de la concentration et du temps sur des cellules A549 exposées à des doses de 10, 50 et 100 µg/mL pendant 24h, 48h et 72h. De même, dans une étude *in vivo*, d'autres auteurs ont trouvé que des NPs de SiO<sub>2</sub> de 10 nm induisent une inflammation pulmonaire après leurs installations dans les poumons des rats avec des doses de 1 ou 5 mg/Kg<sup>19</sup>. D'autre part, Chang *et al.*<sup>20</sup> ont démontré que la diminution de la viabilité cellulaire est négligeable (majoritairement > 85 % de contrôle à 667 µg/mL exposée pendant 48 h) sur des cellules épithéliales et sur des cellules du fibroblaste pulmonaire traitées avec des NPs de chitosan de silice. Apparemment, la synthèse de silice



contenant des clusters d'éléments de transition pourrait aider à produire des NPs de silice presque non toxiques avec une biocompatibilité améliorée.

#### 4.1.3.4. Comparaison de la viabilité cellulaire du modèle 3D par rapport aux modèles 2D

Les résultats obtenus en milieu 3D ont été comparés avec ceux utilisés avec des conditions 2D plus conventionnelles (Figure 4.4).



**Figure 4.4 :** Comparaison des effets de cytotoxicité sur différentes nanoparticules en 2D par rapport au 3D sur différents modèles de cultures cellulaires a) A549, b) L929 et c) KB ( $p < 0,005$ ).

Pour les deux lignées cellulaires qui ne présentent pas de cytotoxicité (A549 et L929) lorsque l'investigation a été effectuée dans un modèle de culture classique (2D), la même tendance a été observée avec, par conséquent, une cytotoxicité plus importante que celle en 3D d'une manière dépendante de la dose utilisée. Aujourd'hui, un nombre limité d'études expérimentales a étudié les effets de la toxicité des NPs en des cultures cellulaires 3D<sup>21</sup>. Ces modèles de sphéroïdes sont des tests formellement validés pour prédire les cytotoxicités potentielles des nanomatériaux. Néanmoins, les résultats *in vitro* doivent être interprétés avec prudence, car l'extrapolation au domaine *in vivo* peut être complexe, autant pour les nanoparticules que pour les produits chimiques ordinaires en raison de leurs interactions complexes avec les protéines environnantes et d'autres composants organiques. En effet, une

étude a montré que les études de cytotoxicité *in vitro* de diverses nanoparticules ne sont pas toujours en corrélation avec les résultats *in vivo*<sup>22</sup>.

#### 4.1.3.5. Cytotoxicité en fonction de la lignée cellulaire

Les deux types de nanoparticules de silice fonctionnelles @SiO<sub>2</sub> et les nanoparticules de silice pure ont causé un dommage cellulaire à la lignée de cellules épithéliales KB sphéroïde même à faible concentration (1 µg/mL). Des études antérieures ont démontré que l'exposition aux nanoparticules de dioxyde de silice amorphe induit une diminution de la viabilité des cellules endothéliales humaines<sup>23</sup>. De la même manière, Yang *et al.*<sup>24</sup> ont démontré que l'exposition des cellules humaines épidermales keratinocytes HaCaT à des NPs de SiO<sub>2</sub> de 15 nm entraîne une diminution significative de la viabilité cellulaire en fonction des doses utilisées (80 % de viabilité cellulaire pour une concentration de 10 µg/mL à 5 % de viabilité cellulaire pour une concentration de 80 µg/mL). Donc la cytotoxicité induite par les NPs de SiO<sub>2</sub> et @SiO<sub>2</sub> semble clairement dépendre de la lignée cellulaire utilisée. Dans la littérature, la toxicologie *in vitro* des nanoparticules de silice rapporte couramment que le stress oxydatif intracellulaire est le mécanisme principal de dégradation cellulaire<sup>25, 26</sup>. Il est possible que la susceptibilité d'endommagement des cellules par les NPs dépende non seulement de l'activité métabolique de la lignée cellulaire choisie, mais aussi par leur activité antioxydante<sup>27</sup>.

Ainsi, nos résultats sont cohérents avec ceux d'une étude précédente dans laquelle l'analyse MTT de cellules A549 a montré une légère diminution non significative de la prolifération cellulaire suite à l'exposition à des nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, même avec une concentration élevée (minimum 91,4% de contrôle ; 75 µg/mL). Alternativement, les cellules mésothéliales pleurales Met-5A ont donné des diminutions significatives dans la prolifération cellulaire pour une exposition au-delà de 75 µg/mL (53,3% de moins que le contrôle).

#### 4.1.3.6. Effets des nanoparticules d'or

L'utilisation de nanoparticules inorganiques telles que l'or pour des raisons diagnostiques et thérapeutiques a acquis un intérêt croissant au cours des dernières années<sup>28</sup>. Ainsi, les nanocristaux d'or ont été explorés comme nanovecteurs en imagerie cellulaire, biocapteurs, « drug delivery », diagnostic du cancer et des applications thérapeutiques. Cependant, un certain nombre de questions a été soulevé concernant la biodistribution et la circulation de ces nanoparticules d'or dans le sang, leur élimination de l'organisme et leur éventuelle toxicité sur des organes et sur des niveaux de la cellule.

Une étude récente a utilisé un dispositif expérimental original dans lequel les nanocristaux d'or ont été administrés sous flux laminaire unidirectionnel à des cellules endothéliales humaines (HUVEC) cultivées dans des dispositifs microfluidiques pour imiter la situation physiologique. Les résultats des tests de cytotoxicité n'ont montré aucune toxicité des NCs d'Au, même après un long temps d'incubation (48h). Inversement, l'exposition de cellules HUVEC à des NCs d'Au dans un modèle de culture cellulaire classique a provoqué une diminution significative de la viabilité cellulaire en fonction de la dose utilisée et du temps.



Les auteurs ont montré que le nombre d'agrégats de nanoparticules déposés au-dessus des cellules était nettement plus grand pour les cellules cultivées dans des conditions statiques<sup>29</sup>. La toxicité des NPs peut être expliquée par la tendance des nanoparticules à s'agréger<sup>30</sup>. La faible toxicité trouvée dans cette étude quand les cellules sont exposées aux NPs dans des cultures cellulaires sphéroïdes peut être due aux propriétés d'aggrégation des NPs sous ces conditions en comparaison avec les modèles cellulaires conventionnels.

#### 4.1.4. Conclusions sur la partie toxicité

En conclusion, nos études *in vitro* ont montré que les nanoparticules de silice contenant des clusters CMB peuvent devenir toxiques pour les cellules cultivées, mais uniquement à des doses élevées. Cette toxicité dépend des lignées cellulaires et de plus du modèle de culture cellulaire utilisé. La sélection de la lignée cellulaire appropriée pour une utilisation dans des études mécanistiques demeure un élément essentiel dans la nanotoxicologie.

Ces résultats sont prometteurs pour les futures applications des nanoparticules d'Au-CMB@SiO<sub>2</sub> dans des applications biomédicales.

De plus, l'utilisation des sphéroïdes multicellulaires dans des études de toxicité *in vitro* pourrait renforcer l'identification des dangers des nanoparticules, contribuant ainsi à des évaluations de risques des futurs nanomatériaux.

## 4.2. Microscopie de fluorescence en temps retardé des NPs de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6@\text{SiO}_2$

Dans cette partie, nous allons étudier des NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6@\text{SiO}_2$  (noté CMIF@SiO<sub>2</sub>), un nouveau composé que nous avons développé au cours de cette thèse. Ces NPs seront internalisées avec des cellules cancéreuses après fonctionnalisation de leur surface avec des protéines de transferrine (Tf) et ensuite suivies par microscopie de fluorescence en temps retardé sous excitation à 365 nm. L'imagerie biomédicale et le marquage cellulaire sont récemment devenus un des champs de recherche très actifs du diagnostic médical moderne.

Nous avons déjà mentionné précédemment que l'encapsulation des nanophosphores à l'intérieur des billes de silice est un domaine en plein essor. Pour cette raison, notre groupe a développé des méthodes simples et efficaces et hautement reproductibles pour l'encapsulation des clusters d'éléments de transition à base de Mo<sub>6</sub> et Re<sub>6</sub> dans des NPs de silice via la microémulsion ; ces derniers émettant dans le rouge et NIR sont intéressants pour des applications biotechnologiques.

Nous allons décrire la synthèse « one-pot » des NPs de CMIF@SiO<sub>2</sub>, ensuite la transferrine sera conjuguée à la surface des NPs de silice en suivant un protocole de trois étapes pour améliorer l'absorption cellulaire. Bien que de la transferrine ait été déjà utilisée pour améliorer l'absorption cellulaire de nanoparticules de silice fonctionnelles<sup>31, 32</sup>, dans ce travail, à notre connaissance, nous sommes les premiers à synthétiser des nanoparticules de silice greffées avec de la transferrine contenant des clusters d'éléments de transition et utilisées pour une étude visuelle par microscopie de fluorescence en temps retardé. Ces études ont été réalisées par Severine Lechevallier dans l'entreprise CHROMALYS dirigée par Marc Verelst.

### 4.2.1. Synthèse des NPs de Tf-conjugué CMIF@SiO<sub>2</sub>

#### - Synthèse des clusters d'éléments de transition $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$

Le composé de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$  a été préparé par Maria Amela-Cortes de l'équipe CSM à partir de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}^{\text{a}}_6$  et  $\text{AgOCOC}_2\text{F}_5$ . L'intégrité et la pureté de composé ont été confirmées par F-RMN<sup>33</sup> avec la présence de seulement deux signaux à  $\delta = -83$  ppm et  $\delta = -120$  ppm, par EDAX et diffraction des rayons X sur monocristaux. Toutes les données ont été conformes aux résultats déjà publiés<sup>34</sup>.

#### - Synthèse des NPs de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6@\text{SiO}_2$

Typiquement, 47 mL de la phase huileuse (*n*-heptane) sont mélangés avec 15 mL du tensioactif (Brij®30) ensuite la phase aqueuse contenant les clusters d'éléments de transition hautement dispersés ( $[\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] = 0,025$  mol/L et l'ammoniaque (28% dans l'eau, 1,3 mL) est rajoutée. Après 1 heure d'agitation, 2 mL de TEOS sont additionnés. Après 72h d'agitation, cette microémulsion est déstabilisée par l'ajout d'une grande quantité d'éthanol et centrifugée à 15000 g pendant 10 minutes. Le surnageant est éliminé et le précipité est redispersé dans 40 mL d'EtOH par ultrason avant d'être centrifugé à nouveau à la

même vitesse. Après cela, 5 cycles de centrifugation/dispersion dans de l'eau (40 mL) à 40000g pendant 30 minutes sont menés pour éliminer tout l'agent tensioactif.

#### **- Synthèse des NPs de Tf-conjugué $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6@SiO_2$**

La conjugaison des NPs de CMIF@SiO<sub>2</sub> avec la transferrine a été réalisée en trois étapes. Premièrement, les colloïdes cœurs@écorce ont été fonctionnalisés par l'APTES dans le but de modifier la surface des nanoparticules par des groupements amines. Typiquement, 36,5 mg de nanocolloïdes de CMIF@SiO<sub>2</sub> sont suspendus dans 11 mL d'acétonitrile puis passés dans un bain d'ultra-son. Ensuite 182 µL d'APTES est rajouté goutte à goutte et la suspension est agitée pendant 24h à 50 °C. Finalement, les NPs seront centrifugées et lavées trois fois avec de l'éthanol et de l'eau. Dans une deuxième étape, les groupes amino greffés ont été convertis en fonctions carboxyle en utilisant de l'anhydride succinique (20 mg/mg de nanocolloïdes) dans du DMF sous atmosphère inerte. Enfin, les nanocolloïdes de carboxyle modifié ont été conjugués avec la transferrine suivant un protocole décrit par Pitek *et al*<sup>35</sup>. 10 mg de colloïdes contenant des groupes carboxyle modifiés ont été mis en suspension dans 5 ml de tampon MES. Ensuite, 5 mg de transferrine dissout dans 5 ml de MES ont été ajoutés à la suspension. Après agitation à 37 °C pendant 10 min, 10 mg d'EDAC ont été ajoutés et la réaction a été poursuivie pendant 2 h. Pour arrêter la réaction, 20 mg de glycine ont été ajoutés et les Tf- conjugués nanocolloïdes ont été collectés par centrifugation (15 min, 3260 g), lavés trois fois avec du PBS et séchés sous vide à la température ambiante. Le potentiel de surface a été mesuré après chaque étape: nu: Z = -31,4 mV, modifié par amine : Z = + 4,3 mV, modifié par carboxyle : Z = + 0,1 mV, modifié par Tf : Z = -18 mV. La transferrine a également été quantifiée par spectroscopie UV-visible. Nous avons trouvé une concentration de 0,27 mg par mg de Tf de nanoparticules.

#### **4.2.2. Propriétés structurales**

Les nanoparticules de CMIF@SiO<sub>2</sub> obtenues présentent une architecture homogène et sont bien monodisperses comme attendu. La taille moyenne est de l'ordre de 50 nm. Ceci a été mis en évidence avec des mesures DLS et MET (Figure 4.5 gauche). Grâce aux images en mode HAADF-STEM, nous observons clairement que les unités de clusters Mo<sub>6</sub> sont à l'intérieur des billes de silice (Figure 4.5 droite). Ces clusters sont, à nouveau, observables sous forme de points plus clairs de 1 nm de diamètre bien dispersés à l'intérieur des NPs de silice.

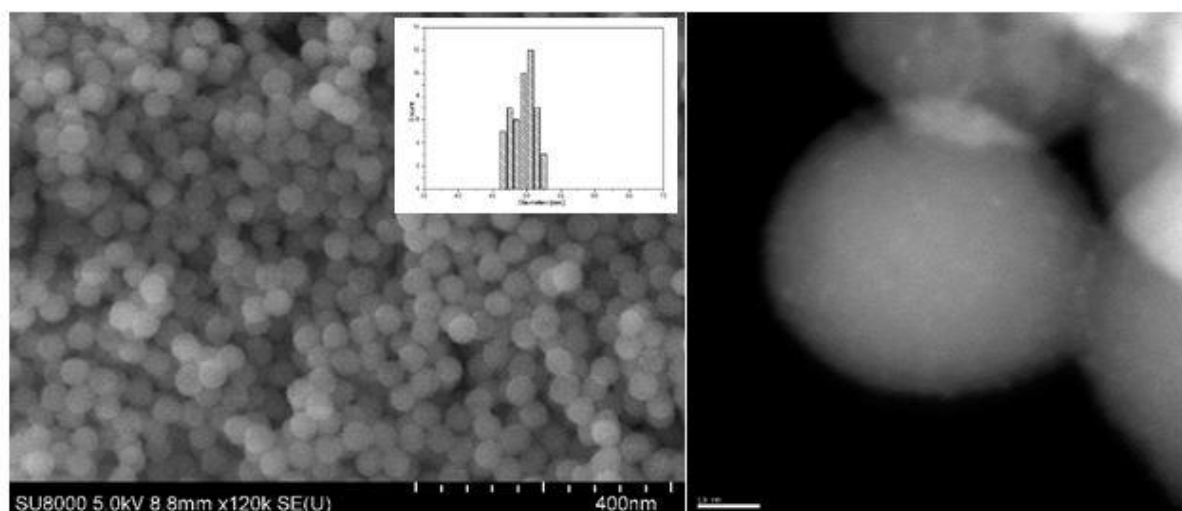


Figure 4.5 : Image MEB (à gauche) et HAADF-STEM (à droite) des NPs de CMIF@SiO<sub>2</sub>

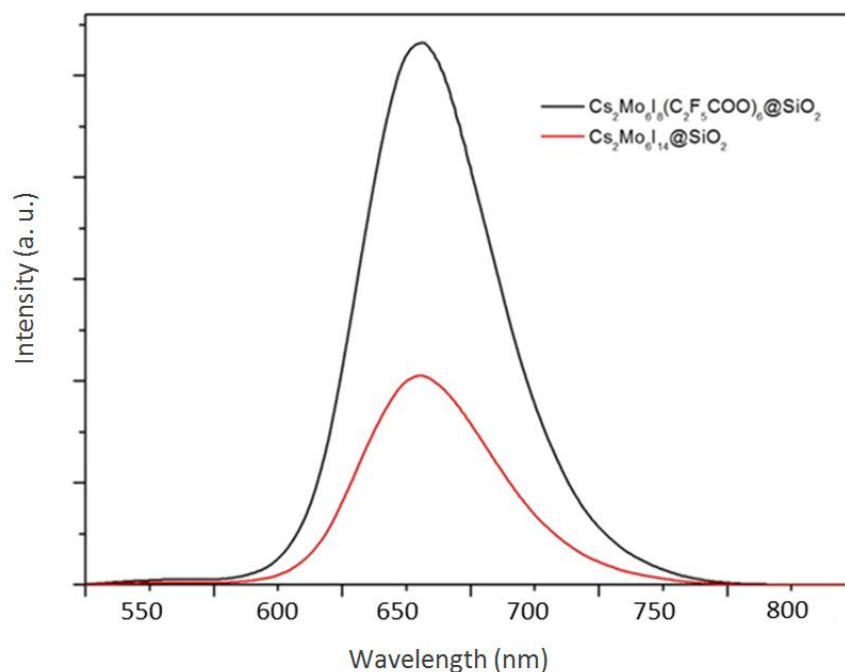
### 4.2.3. Propriétés optiques

La Figure 4.6 montre une forte luminescence rouge des NPs de CMIF@SiO<sub>2</sub> dans l'eau sous irradiation UV à 365 nm.



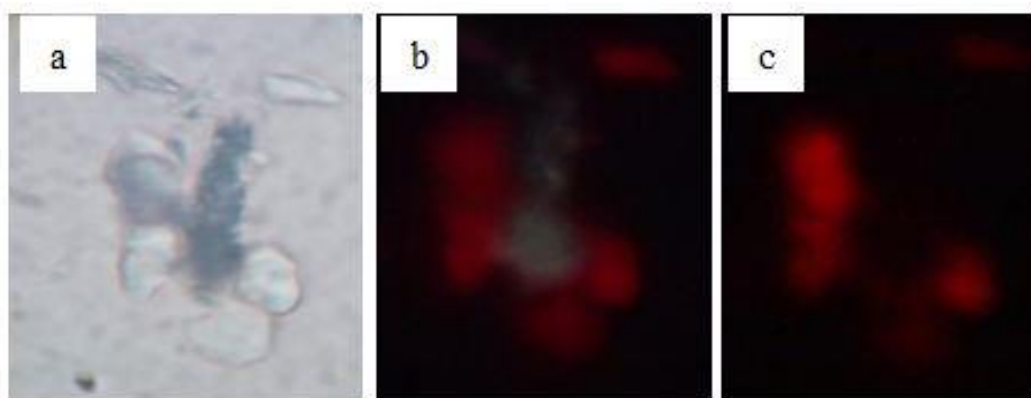
Figure 4.6 : Image de de CMIF@SiO<sub>2</sub> dans l'eau sous irradiation UV à 365 nm.

Ces propriétés de luminescence ont été comparées avec ceux d'un composé de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub><sup>36</sup>. La Figure 4.7 montre bien que l'intensité de luminescence du cluster Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub> est trois fois plus élevée que celle du cluster Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>14</sub>. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Kirakci *et al.* pour des composés similaires<sup>37</sup>.



**Figure 4.7 :** Spectre d'émission de nanocolloïdes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6@\text{SiO}_2$  et de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}@\text{SiO}_2$  dans l'eau

Des images en temps retardé des suspensions de nanoparticules dans l'eau ont été enregistrées. L'intérêt de la microscopie de la fluorescence en temps retardé est de permettre de séparer la fluorescence de longue durée venant des clusters  $\text{Mo}_6$  et l'auto-fluorescence provenant du milieu biologique. Les durées de vie importantes (plusieurs dizaines de  $\mu\text{s}$ ) des clusters de  $\text{Mo}_6$  sont un atout important pour ce type d'application. Ces images montrent clairement la luminescence rouge des nanoparticules. On peut également voir qu'avec l'utilisation du mode temps-retardé toute la fluorescence en provenance du milieu environnant est négligeable (Figure 4.8).



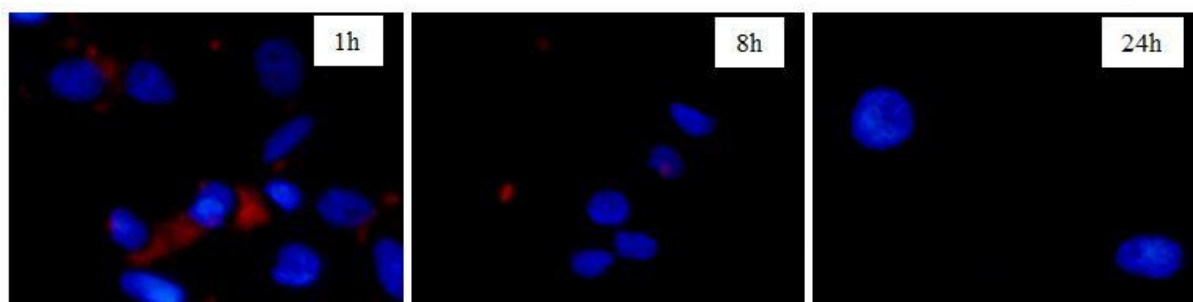
**Figure 4.8 :** Images des NPs utilisant différents modes de microscopie de fluorescence en temps retardé sous excitation à 365 nm : a) bright field, b) direct (sans delay) et c) en temps retardé.

#### 4.2.4. Cultures et absorption cellulaires

Les lignées cellulaires SKMEL 28 de mélanome humain cancéreux ont été cultivées dans du milieu RPMI 1640 avec 10% de sérum bovin fœtal (FBS) à 37 °C avec 5% de  $\text{CO}_2$ .

Pratiquement, les cellules ont été cultivées dans des plaques de 96-puits à une concentration comprise entre 50000 cellules par point, dans 500  $\mu$ L de milieu de culture pour les expérimentations d'immunofluorescence et 10000 cellules par point de 200  $\mu$ L de milieu de culture pour les expérimentations ICP. Le lendemain, le milieu de culture a été remplacé par le même milieu de culture contenant les nanoparticules à une concentration de 0,1 mg/mL. Il est à noter que cette concentration correspond à la concentration la plus forte utilisée dans les tests de toxicité et qu'elle a conduit à une toxicité non négligeable notamment sur les cellules KB. Les cellules ont été incubées avec des nanoparticules pour 1h, 8h et 24h. Pour chaque condition, les expériences ont été répétées quatre fois pour l'immunofluorescence et neuf fois pour l'ICP. Après incubation, le milieu de culture contenant des nanocolloïdes a été éliminé et les cellules ont été lavées deux fois avec du PBS. Pour les expérimentations d'immunofluorescence, les cellules ont été incorporées dans un milieu contenant du DAPI (Vectashield H1500). Pour les expérimentations ICP, les cellules ont été détachées avec de la trypsine et dissoutes dans 5 mL de NaOH 1M.

Les cellules incubées avec des nanoparticules de Tf-conjugé  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6@\text{SiO}_2$  pendant des temps variables ont été observées avec un microscope en fluorescence en temps retardé (Figure 4.9). Sur les images, les noyaux colorés avec du DAPI apparaissent en bleu, et les nanoparticules en rouge. Les images sont en vraies couleurs.



**Figure 4.9 :** Images fusionnées en mode «direct» et «temps retardé» de cellules SKMEL 28 incubées avec des nanoparticules conjuguées avec du Tf pour différents moments, sous excitation à 365 nm.

Les images montrent clairement la présence de spots rouges, caractéristiques des nanoparticules. Toutefois, en fonction des durées d'incubation, la densité de ces points est différente. Ainsi, pour un temps d'incubation de 1 h, certaines cellules présentent une forte luminescence rouge périnucléaire indiquant une bonne internalisation des nanoparticules et un bon marquage, mais de nombreuses cellules montrent un faible taux de marquage. Pour de plus longues durées d'incubation (8 et 24 h), le marquage est très faible ou quasiment inexistant. De plus, pour ces temps longs, nous avons également observé une mort cellulaire importante, qui augmente avec le temps d'incubation, indiquant une toxicité cellulaire des nanoparticules.

Afin de quantifier l'internalisation des nanoparticules par les cellules, la concentration de molybdène a été déterminée après l'incubation des cellules avec les nanoparticules. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.1.

**Tableau 4.1** : Résultats de quantification ICP de Mo internalisés dans les cellules pendant des moments divers.

| Incubation time | [Mo] mg/L | [Mo] mg/5mL | [Mo] pg/cell |
|-----------------|-----------|-------------|--------------|
| 1h              | 0.025     | 0.00013     | 1.44         |
| 8h              | 0.031     | 0.00016     | 1.78         |
| 24h             | 0.033     | 0.00017     | 1.89         |

Les quantités de molybdène à l'intérieur de cellules de mesure (entre 1,4 et 1,9 pg de Mo par cellule) sont faibles et peuvent atteindre rapidement un plateau, probablement lié à la mort cellulaire importante pour des temps d'incubation longs (8 et 24h). Pour des temps d'incubation de 1h, les valeurs sont en accord avec les observations réalisées par la microscopie à fluorescence : un marquage significatif, mais hétérogène de cellules. Pour des temps d'incubation de 8 h et 24h, les cellules encore vivantes sont probablement celles qui ont peu ou pas intériorisé des nanoparticules. En effet, après 8 et 24h d'incubation, les cellules vivantes ne présentent que très peu de particules dans leur cytoplasme. Pour l'analyse quantitative par ICP, cette toxicité cellulaire forte induit probablement un biais parce que l'ICP ne discrimine pas les cellules vivantes et mortes. Compte tenu des résultats précédents montrant que la toxicité dépend des lignées cellulaires et du modèle de culture cellulaire utilisé, il serait intéressant de refaire ces expériences sur des cellules plus résistantes.

#### 4.2.5. Conclusions sur la partie fluorescence en temps retardé

Dans cette partie, nous avons décrit la synthèse d'un cluster octaédrique à base de molybdène, le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$  et ensuite son encapsulation dans les billes de silice par un procédé « one-pot » *via* la microémulsion. La surface de ces NPs de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6@\text{SiO}_2$  a ensuite été modifiée avec de la transferrine.

Une étude de l'endocytose de ces nanoparticules a été réalisée sur des cellules cancéreuses mélanome humaine SKMEL 28 suivie d'une étude visuelle par microscopie de fluorescence en temps retardé. Les images montrent clairement la présence de spots rouges, caractéristiques de l'internalisation des nanoparticules. Ce point est très positif même si la densité de ces points diminue en fonction des durées d'incubation et que la mortalité cellulaire augmente en fonction du temps. Il serait important de refaire ses expériences en utilisant une concentration plus faible n'ayant pas ou peu montré de toxicité.

Finalement, une quantification par ICP des NPs incorporées a été réalisée. Pour des temps d'incubation courts, les résultats sont en accord avec les observations au microscope de fluorescence en temps retardé. Pour des temps d'incubation plus longs, les cellules vivantes sont celles qui ne présentent pas de NPs ou peu dans leur cytoplasme. Néanmoins, ces premiers résultats démontrent le potentiel de nos nanomatériaux et ouvrent la voie à l'utilisation des nanoparticules de silice à base de clusters de métaux de transition pour des applications en bioimagerie.

## Références

1. K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest and A. Alexander, *Toxicological Sciences*, 2006, **92**, 5-22.
2. A. Magrez, S. Kasas, V. Salicio, N. Pasquier, J. W. Seo, M. Celio, S. Catsicas, B. Schwaller and L. Forro, *Nano Letters*, 2006, **6**, 1121-1125.
3. F. Q. Chen and D. Gerion, *Nano Letters*, 2004, **4**, 1827-1832.
4. F. F. Zhang, Q. Wan, C. X. Li, X. L. Wang, Z. Q. Zhu, Y. Z. Xiang, L. T. Jin and K. Yamamoto, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, **380**, 637-642.
5. A. A. Burns, J. Vider, H. Ow, E. Herz, O. Penate-Medina, M. Baumgart, S. M. Larson, U. Wiesner and M. Bradbury, *Nano Letters*, 2009, **9**, 442-448.
6. Y. Kuthati, P.-J. Sung, C.-F. Weng, C.-Y. Mou and C.-H. Lee, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, **13**, 2399-2430.
7. J. L. Vivero-Escoto, R. C. Huxford-Phillips and W. Lin, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 2673-2685.
8. W. Lin, Y.-w. Huang, X.-D. Zhou and Y. Ma, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2006, **217**, 252-259.
9. K. Peters, R. E. Unger, C. J. Kirkpatrick, A. M. Gatti and E. Monari, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2004, **15**, 321-325.
10. J.-T. Kwon, S.-K. Hwang, H. Jin, D.-S. Kim, A. Mina-Tehrani, H.-J. Yoon, M. Chop, T.-J. Yoon, D.-Y. Han, Y.-W. Kang, B.-I. Yoon, J.-K. Lee and M.-H. Cho, *Journal of Occupational Health*, 2008, **50**, 1-6.
11. M. Semmler-Behnke, W. G. Kreyling, J. Lipka, S. Fertsch, A. Wenk, S. Takenaka, G. Schmid and W. Brandau, *Small*, 2008, **4**, 2108-2111.
12. R. L. Atkinson, M. Zhang, P. Diagaradjane, S. Peddibhotla, A. Contreras, S. G. Hilsenbeck, W. A. Woodward, S. Krishnan, J. C. Chang and J. M. Rosen, *Science Translational Medicine*, 2010, **2**.
13. S. Cordier, F. Grasset, Y. Molard, M. Amela-Cortes, R. Boukherroub, S. Ravaine, M. Mortier, N. Ohashi, N. Saito and H. Haneda, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2015, **25**, 189-204.
14. S. Cordier, Y. Molard, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, F. Grasset, B. Fabre and N. G. Naumov, *Journal of Cluster Science*, 2015, **26**, 53-81.
15. L. Gao, M. A. Peay and T. G. Gray, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6240-6245.
16. N. Lewinski, V. Colvin and R. Drezek, *Small*, 2008, **4**, 26-49.
17. G. Oberdorster, *Inhalation toxicology*, 1996, **8 Suppl**, 73-89.
18. H. Yang, C. Liu, D. Yang, H. Zhang and Z. Xi, *Journal of Applied Toxicology*, 2009, **29**, 69-78.
19. D. B. Warheit, W. J. Brock, K. P. Lee, T. R. Webb and K. L. Reed, *Toxicological Sciences*, 2005, **88**, 514-524.
20. J.-S. Chang, K. L. B. Chang, D.-F. Hwang and Z.-L. Kong, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 2064-2068.
21. M. V. D. Z. Park, W. Annema, A. Salvati, A. Lesniak, A. Elsaesser, C. Barnes, G. McKerr, C. V. Howard, I. Lynch, K. A. Dawson, A. H. Piersma and W. H. de Jong, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009, **240**, 108-116.
22. C. M. Sayes, K. L. Reed and D. B. Warheit, *Toxicological Sciences*, 2007, **97**, 163-180.
23. D. Napierska, L. C. J. Thomassen, V. Rabolli, D. Lison, L. Gonzalez, M. Kirsch-Volders, J. A. Martens and P. H. Hoet, *Small*, 2009, **5**, 846-853.
24. X. Yang, J. Liu, H. He, L. Zhou, C. Gong, X. Wang, L. Yang, J. Yuan, H. Huang, L. He, B. Zhang and Z. Zhuang, *Particle and Fibre Toxicology*, 2010, **7**.
25. H. Nabeshi, T. Yoshikawa, K. Matsuyama, Y. Nakazato, S. Tochigi, S. Kondoh, T. Hirai, T. Akase, K. Nagano, Y. Abe, Y. Yoshioka, H. Kamada, N. Itoh, S.-i. Tsunoda and Y. Tsutsumi, *Particle and Fibre Toxicology*, 2011, **8**.
26. L. Sun, Y. Li, X. Liu, M. Jin, L. Zhang, Z. Du, C. Guo, P. Huang and Z. Sun, *Toxicology in Vitro*, 2011, **25**, 1619-1629.



27. J. M. Berg, A. A. Romoser, D. E. Figueroa, C. S. West and C. M. Sayes, *Toxicology in Vitro*, 2013, **27**, 24-33.
28. N. Khlebtsov and L. Dykman, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 1647-1671.
29. C. Fede, I. Fortunati, V. Weber, N. Rossetto, F. Bertasi, L. Petrelli, D. Guidolin, R. Signorini, R. De Caro, G. Albertin and C. Ferrante, *Microvascular Research*, 2015, **97**, 147-155.
30. A. Tarantini, R. Lancelleur, A. Mourot, M. T. Lavault, G. Casterou, G. Jarry, K. Hogeveen and V. Fessard, *Toxicology in Vitro*, 2015, **29**, 398-407.
31. Y. Cui, Q. Xu, P. K.-H. Chow, D. Wang and C.-H. Wang, *Biomaterials*, 2013, **34**, 8511-8520.
32. D. P. Ferris, J. Lu, C. Gothard, R. Yanes, C. R. Thomas, J.-C. Olsen, J. F. Stoddart, F. Tamanoi and J. I. Zink, *Small*, 2011, **7**, 1816-1826.
33. K. Matsuyama, N. Ihsan, K. Irie, K. Mishima, T. Okuyama and H. Muto, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **399**, 19-25.
34. M. Amela-Cortes, S. Paofai, S. Cordier, H. Folliot and Y. Molard, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 8177-8180.
35. A. S. Pitek, D. O'Connell, E. Mahon, M. P. Monopoli, F. B. Bombelli and K. A. Dawson, *Plos One*, 2012, **7**.
36. F. Grasset, F. Dorson, S. Cordier, Y. Molard, C. Perrin, A.-M. Marie, T. Sasaki, H. Haneda, Y. Bando and M. Mortier, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 143-+.
37. K. Kirakci, P. Kubat, J. Langmaier, T. Polivka, M. Fuciman, K. Fejfarova and K. Lang, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 7224-7232.



**Partie 2 : Une nouvelle voie de synthèse verte pour préparer des solutions de polymères de coordination à base de lanthanides nanométriques avec des propriétés de luminescences accordables.**



## Chapitre 5 : Nanométrisation des poudres microcristallines de polymères de coordination à base de lanthanides hétéronucléaires

Récemment, des progrès remarquables ont été accomplis dans le domaine des composés moléculaires hybrides organiques-inorganiques. La synthèse et la caractérisation des réseaux infinis a été un domaine fortement concurrentiel. Les polymères de coordination à base de terres rares ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leurs applications potentielles dans le stockage de gaz<sup>1-3</sup>, la catalyse<sup>4</sup>, le magnétisme moléculaire<sup>5, 6</sup> et la luminescence<sup>7-10</sup>. Les systèmes contenant des lanthanides présentent souvent une luminescence intense et sont potentiellement très intéressants pour la conception de nouveaux matériaux luminescents.

Notre groupe s'est intéressé à la synthèse à température ambiante et pression atmosphérique de polymères de coordination à base de terres rares impliquant un benzène polycarboxylate rigide comme ligand. Comme déjà mentionné, les points clés dans cette chimie sont le caractère interne des orbitales de valence 4f des ions lanthanides, qui sont efficacement protégées par les orbitales extérieures 5s et 5p. Ces ions peuvent donc être décrits comme des acides durs au sens de Pearson. Ceci induit une grande homogénéité des propriétés chimiques des ions lanthanides. C'est pourquoi les matériaux contenant des lanthanides présentent souvent des propriétés physiques accordables. Cependant, leur géométrie de coordination est principalement régie par des considérations stériques. Du lanthane au lutétium, les orbitales 4f sont progressivement remplies, entraînant une diminution des rayons ioniques.

Les travaux présentés dans ce mémoire utilisent essentiellement un polymère de coordination à base de terre rare dont la formule chimique générale est  $[\text{Ln}_{2-2x}\text{Ln}'_{2x}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  avec  $\text{bdc}^{2-}$  = benzène 1,4-dicarboxylate. Après avoir brièvement exposé ses propriétés à l'état de poudre microcristalline, nous décrirons le passage d'une poudre dont les cristallites font environ 1,5  $\mu\text{m}$  à des solutions contenant des nanoparticules de polymères de coordination à base de terres rares. L'originalité de cette technique est d'obtenir des propriétés de luminescence similaires à celles de ces mêmes matériaux à l'état massif.

Afin de vérifier que cette technique peut être appliquée à d'autres polymères de coordination à base de lanthanides, nous avons décidé de reproduire les mêmes processus de nanométrisation sur une autre série de polymères de coordination à base de lanthanide. Comme la famille de polymères de coordination de formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  a une structure cristalline compacte 3D, nous avons choisi une famille de composés dont la structure cristalline est 1D. Les composés appartenant à cette série ont comme formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}, (\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  avec  $\text{hip}^{2-}$  = 5-hydroxyisophtalate.

## 5.1. Systèmes ions lanthanides/ligands

Les deux familles que nous utiliserons dans la suite sont le  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  et le  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}, (\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  donc il est indispensable d'exposer leurs structures cristallines, les étapes de leurs synthèses pour obtenir les poudres avant de passer à l'objectif principal visé au cours de la thèse qui consiste en leurs nanométrisations.

### 5.1.1. Poudres poly-cristallines du système ions lanthanides $\text{Ln}^{3+}$ / ligand benzène-1,4-dicarboxylate $\text{bdc}^{2-}$

De nombreux travaux réalisés au sein de notre équipe ont permis de mettre au point la synthèse de plusieurs familles de polymères de coordination à base de terre rare hétéro-polynucléaires<sup>11-15</sup>. Une de ces familles est constituée d'un composé isostructural dont la formule générale est  $[\text{Ln}_{2-2x}\text{Ln}'_{2x}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  avec  $0 \leq x \leq 1$  où  $\text{Ln}$  et  $\text{Ln}'$  désignent un ion lanthanide compris entre  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  (à l'exception du  $\text{Pm}^{3+}$ ) ou  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{bdc}^{2-}$  désigne le ligand qui est l'ion téréphtalate (benzène 1,4-dicarboxylate) de formule chimique  $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)^{2-}$  (Figure 5.1).

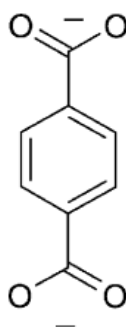


Figure 5.1 : Ligand téréphtalate ( $\text{bdc}^{2-}$ ) ou benzène 1,4-dicarboxylate.

#### 5.1.1.1. Synthèses des produits de départ

Dans l'optique d'une synthèse de matériaux reproductibles et à un coût raisonnable, une étude complète a été effectuée au sein de notre groupe sur des poudres synthétisées en milieu aqueux pour tous les lanthanides avec le ligand téréphtalate. Ce composé de formule  $[\text{Ln}_{2x}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  a été publié pour la première fois par O.M. Yaghi et son équipe en 1999<sup>16</sup>.

##### - Synthèse des chlorures de terre rare hydratés

L'oxyde de terre rare commercial ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) est mis en suspension dans un minimum d'eau. La suspension est ensuite portée à 50°C environ et l'acide chlorhydrique concentré est ajouté goutte à goutte et sous agitation magnétique, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide qui est alors évaporée à sec. La dissolution du sel ainsi obtenu dans de l'éthanol absolu permet l'élimination de l'excès d'acide chlorhydrique. La cristallisation du sel est alors obtenue par l'ajout de l'éther ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). Le produit est rincé avec  $\text{Et}_2\text{O}$  puis séché.

Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 100%.

Par contre, les chlorures de terre rare sont très hygroscopiques donc il faut les conserver à l'abri de l'humidité.

**- Synthèse du sel sodique de l'acide benzène-1,4-dicarboxylique**

L'acide benzène-1,4-dicarboxylique commercial est suspendu dans un minimum d'eau distillée. Nous ajoutons alors une solution concentrée de soude, goutte à goutte et sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide qui est alors évaporée à sec. Le sel obtenu est ensuite dissout dans de l'éthanol absolu et l'addition d'Et<sub>2</sub>O permet la cristallisation du sel. Le produit est rincé avec Et<sub>2</sub>O puis séché.

Le rendement est de 100 %.

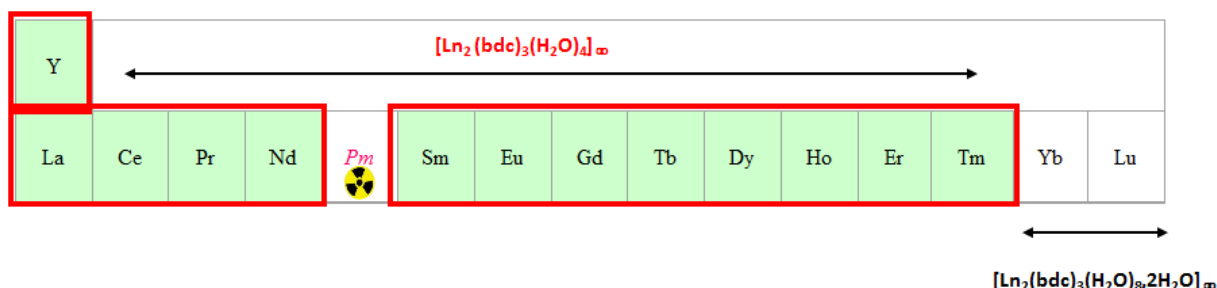
Egalement, il faut conserver le sel obtenu à l'abri de l'humidité car il est très hygroscopique.

**- Synthèse du polymère de coordination à base de terre rare [Ln<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O]<sub>∞</sub>**

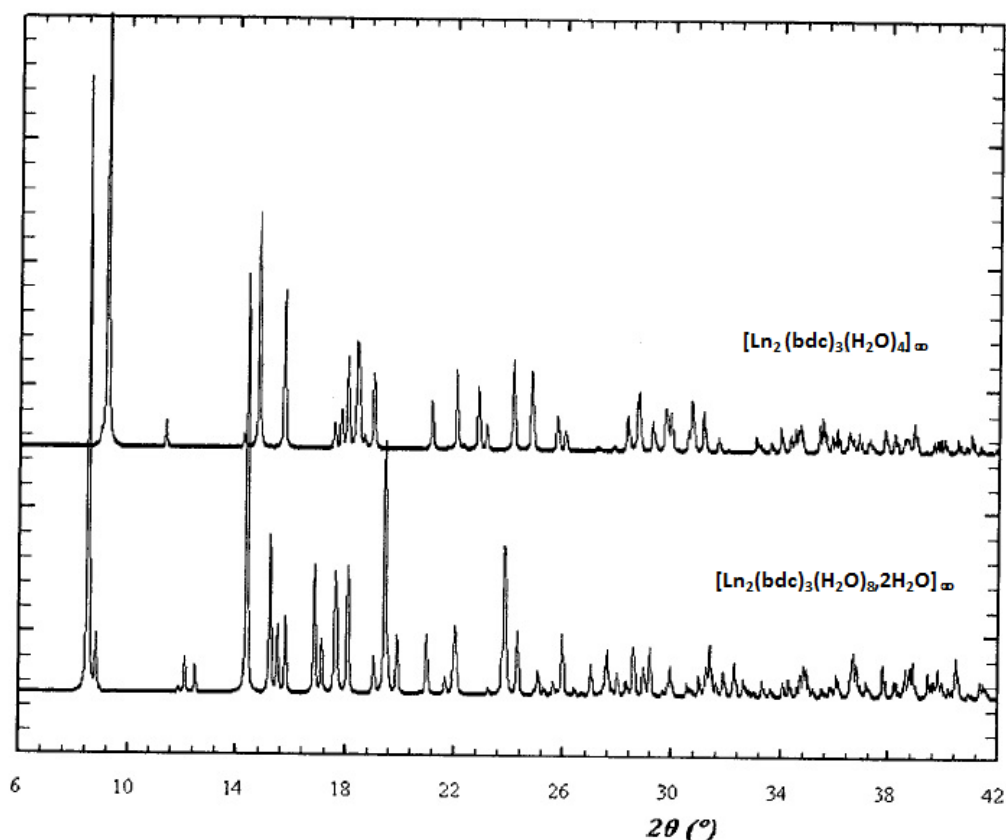
Nous dissolvons séparément un équivalent de LnCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O dans 20 mL d'eau distillée et 1,5 équivalents du sel de sodium de l'acide 1,4-benzènedicarboxylique dans 20 mL d'eau distillée. Les deux solutions sont laissées sous agitation magnétique pendant 5 minutes.

Toujours sous agitation magnétique, nous ajoutons ensuite la solution contenant le LnCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O à la solution contenant le ligand. Il se forme immédiatement un précipité blanc. La solution est maintenue sous agitation pendant 30 minutes. Le précipité obtenu est filtré et séché à l'air libre. Le rendement de cette synthèse est proche de 100%.

Dans les conditions usuelles de synthèses comme décrites ci-dessus, il existe deux familles présentant deux structures différentes connues (Figure 5.2)<sup>11, 12</sup>. L'une impliquant les terres rares entre le lanthane et le thulium en y ajoutant l'yttrium de formule chimique générale [Ln<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>, l'autre impliquant l'ytterbium et le lutécium de formule générale [Ln<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>,2H<sub>2</sub>O]<sub>∞</sub>. La caractérisation de la structure cristalline des composés a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure 5.3).



**Figure 5.2 :** Illustration des deux familles iso-structurales obtenues en fonction de chaque terre rare.



**Figure 5.3** : Comparaison des deux diagrammes théoriques de diffraction des rayons X sur poudre pour les deux familles iso-structurales  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  et  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{8.2}\text{H}_2\text{O}]_\infty$  d'après les résolutions structurales des monocristaux à base de terbium et d'erbium.

Dans mes travaux de thèse seule la famille de formule chimique  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  a été étudiée.

#### 5.1.1.2. Composés mononucléaires $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Ce composé présente une alternance de plans d'ions terbium(III) et de ligands téréphtalate (Figure 5.5). La structure comprend un ion terbium(III) et un anion téréphtalate et demi. L'ion terbium(III) est octacoordiné par six oxygènes provenant des pinces carboxylates des ligands et deux oxygènes provenant de molécules d'eau de coordination, le tout formant un dodécaèdre déformé. Le polyèdre de coordination de l'ion terbium(III) est représenté dans la Figure 5.4. Les poudres que nous avons synthétisées au laboratoire présentent, du lanthane au thulium, la même structure cristallographique.



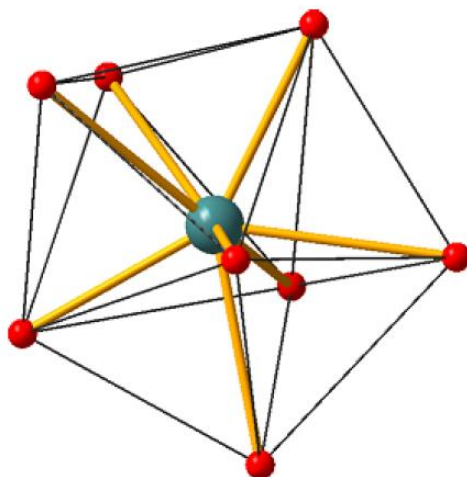


Figure 5.4 : Polyèdre de coordination de l'ion terbium(III) pour la structure  $\text{Tb}_2(\text{TER})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Comme déjà mentionné, la famille de type  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  présente une structure cristalline tridimensionnelle où chaque ion  $\text{Ln}^{3+}$  est au centre d'un polyèdre de coordination  $\text{LnO}_8$ . Les groupes carboxylates pontent les ions  $\text{Ln}^{3+}$  adjacents dans le plan suivant les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  donnant ainsi un réseau bidimensionnel  $\text{Ln-O}$  selon le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Grâce aux ligands, ce réseau est étendu en trois dimensions selon l'axe  $\vec{b}$ . Cette structure fait que les distances  $\text{Ln}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$  sont plus courtes suivant le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  : 6 Å selon l'axe  $\vec{a}$  et 5 Å selon l'axe  $\vec{c}$ . Alors que la distance suivant l'axe  $\vec{b}$  est de l'ordre de 10 Å.

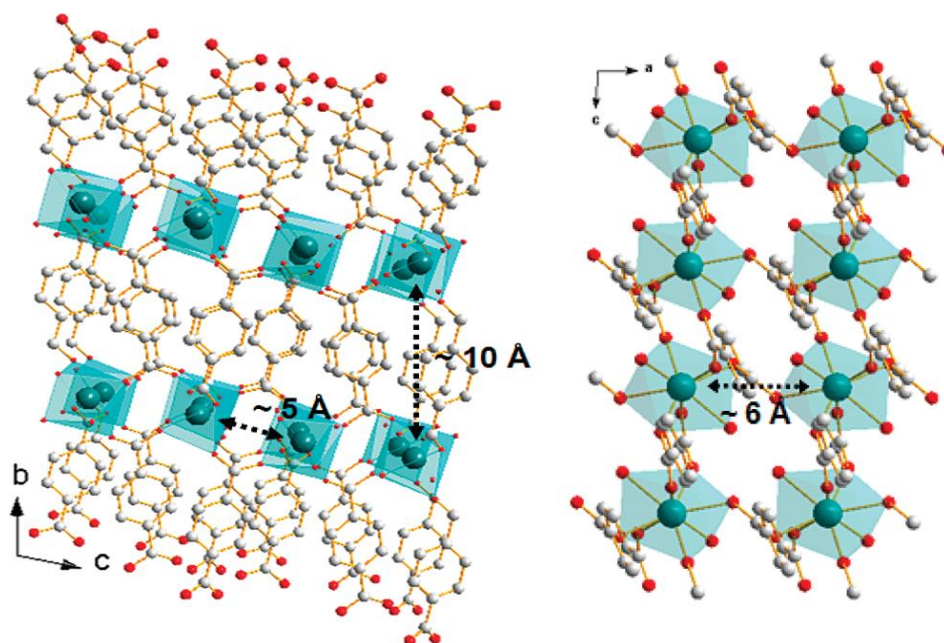


Figure 5.5 : Représentation de la structure cristalline de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  suivant l'axe  $\vec{a}$  (à gauche) et suivant l'axe  $\vec{b}$  (à droite)<sup>15</sup>.

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X sur ces composés de formule chimique  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  montre un décalage des pics de diffraction vers les grands-angles lorsque nous passons du lanthane au thulium. Ce phénomène est conventionnel dans

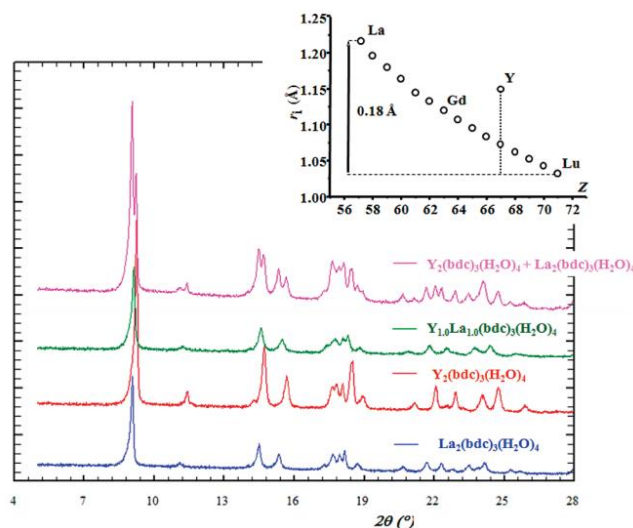
les composés à base de lanthanides et s'explique par la contraction lanthanidique c'est-à-dire la variation du rayon ionique au cours de la série de ces éléments.

### 5.1.1.3. Composés hétéronucléaires $[\text{Ln}_{2-2x}\text{Ln}'_{2x}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$

Vu que cette famille de composés iso-structuraux est très étendue (du La au Tm), il est possible de synthétiser des composés mixtes hétéronucléaires (plusieurs ions  $\text{Ln}^{3+}$  au sein d'un même composé).

En travaillant dans des proportions stœchiométriques, une première étude a été faite par diffraction des rayons X sur des composés binucléaires  $[\text{Y}_{2x}\text{La}_{2-2x}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  avec  $0 \leq 2x \leq 2$ . Le but était de choisir deux terres rares ayant des rayons ioniques relativement différents afin de vérifier, par une comparaison des diagrammes de DRX entre des composés mononucléaires  $[\text{La}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  et  $[\text{Y}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  d'une part, un composé hétéronucléaire  $[\text{Y}_1\text{La}_1(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  et un mélange 50/50  $[\text{La}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty + [\text{Y}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  d'autre part que nous obtenons bien le composé mixte  $[\text{Y}_1\text{La}_1(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  et non un mélange<sup>15</sup>.

Les diagrammes de diffraction des rayons X présentés dans la Figure 5.6 montrent bien que pour le mélange les pics de diffraction sont dédoublés. Par contre, les pics de diffraction du diagramme du composé hétérobinucléaire ne montrent pas cette superposition. Par ailleurs, il n'y a ni pic supplémentaire (caractéristique d'une surstructure) ni élargissement des pics (pouvant être caractéristique de désordre). Cela indique que, dans ce composé hétérobinucléaire, il n'y a pas d'ordre à longue distance ; les ions métalliques sont répartis de manière aléatoire sur les sites métalliques.



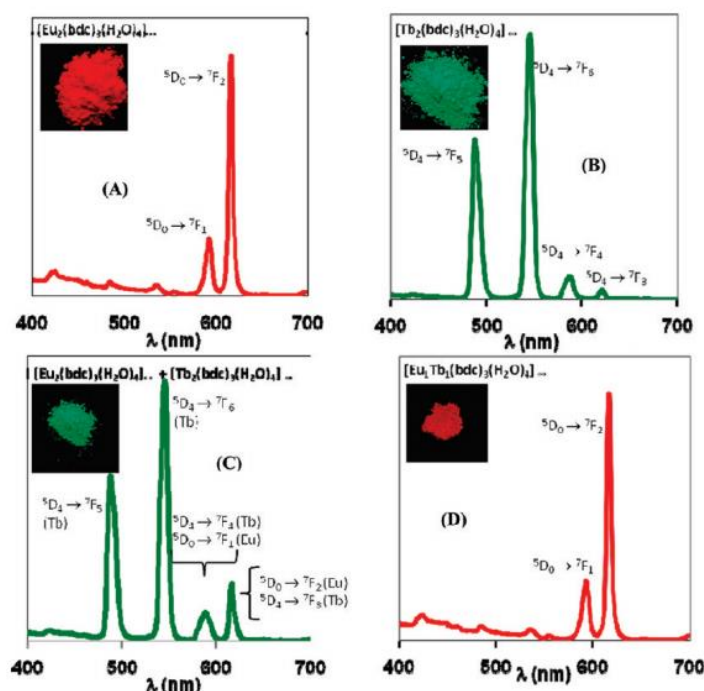
**Figure 5.6 :** Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres du composé mixte, du composé hétéronucléaires ainsi que des deux composés mononucléaires à base de lanthane et d'yttrium. En encart, illustration du choix des terres rares en fonction de leurs rayons ioniques<sup>15</sup>.

Pour vérifier le caractère général de la distribution aléatoire des sites métalliques, un autre composé a été testé. Les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  sont connus pour présenter des propriétés optiques intéressantes. Nous retrouvons les mêmes conclusions que celles déduites précédemment. Par

contre, leurs rayons ioniques étant très proches il y a peu de variation de leur rayon ionique et l'analyse se fait par comparaison de leurs propriétés lumineuses.

A noter que la longueur d'onde choisie dans ce cas et qui de même a été utilisée durant cette thèse est  $\lambda_{exc} = 312$  nm. Ce choix est très délicat, car il faut exciter le ligand organique pour qu'il y ait un transfert d'énergie vers la terre rare entraînant ainsi l'augmentation de la luminescence du lanthanide. Ceci est connu par l'effet antenne décrit en détail dans le chapitre 1.

On remarque que le mélange 50/50  $[Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty} + [Eu_2(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty}$  présentent une luminescence verte sous excitation UV alors que le composé hétéronucléaire présente une luminescence rouge (Figure 5.7)



**Figure 5.7 :** Spectre d'émission ( $\lambda_{exc}=312$  nm) et photos prises sous excitation UV (312nm) des quatre poudres microcristalline. Dans (A) il s'agit du  $[Eu_2(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty}$ , dans (B):  $[Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty}$ , dans (C): le mélange 50/50  $[Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty} + [Eu_2(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty}$  et dans (D) :  $[Tb_1Eu_1(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty}$ .<sup>15</sup>

De plus, chaque cristallite du composé binucléaire présente la même couleur rouge sous excitation UV confirmant ainsi l'homogénéité de la poudre. Son spectre est très proche de celui de l'euprimum pur malgré le fait que le rendement quantique du terbium pur est beaucoup plus grand que celui de l'euprimum pur. Le schéma de la Figure 5.8 explique ce phénomène par un transfert d'énergie qui apparaît dans les composés hétéronucléaires. Sous excitation UV, un transfert d'énergie du niveau excité du ligand aux deux niveaux excités des ions  $Eu^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ , mais en même temps, la plupart de l'énergie du niveau  $^5D_4$  de l'ion  $Tb^{3+}$  est aussi transférée au niveau  $^5D_0$  de l'ion  $Eu^{3+}$ .

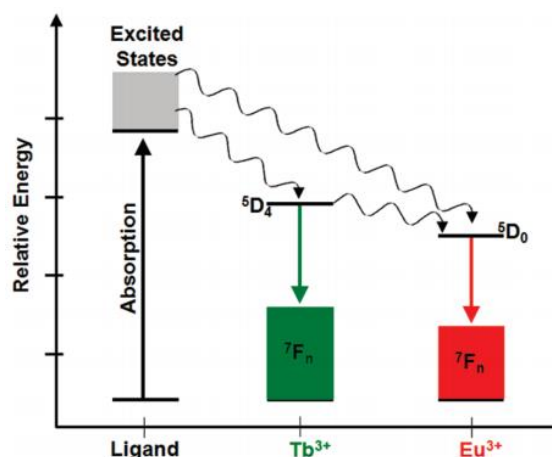


Figure 5.8 : Diagramme de transfert d'énergie.

Ces propriétés sont d'une importance majeure dans ce qui suit, car l'objectif de ce travail est d'essayer de retrouver ces mêmes phénomènes sur nos nano-polymères de coordination.

### 5.1.2. Poudres poly-cristallines du système ions lanthanides Ln<sup>3+</sup>/ ligands 5-hydroxy-benzène-1,3-dicarboxylate hip<sup>2-</sup>

Pour vérifier le caractère général de la nouvelle voie de synthèse des nano-polymères de coordination que nous exposerons dans la suite, nous avons décidé d'étudier une autre famille de polymères de coordination à base de terre rare. De plus, la famille décrite ci-dessus de formule générale [Ln<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O]<sub>∞</sub> présentant une structure générale 3D, notre choix s'est porté sur une famille de composés ayant une structure cristalline en 1D.

Les composés qui appartiennent à cette série ont une formule chimique générale [Ln<sub>2</sub>(hip)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>, (hip), 4H<sub>2</sub>O]<sub>∞</sub> où hip<sup>2-</sup> désigne le 5-hydroxy-benzène-1,3-dicarboxylate (hydroxy-isophtalate) (Figure 5.9) et Ln=Pr-Lu<sup>17, 18</sup>.

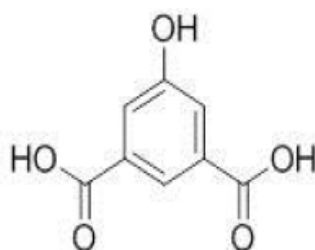


Figure 5.9 : Ligands 5-hydroxy-benzène-1,3-dicarboxylate (hip<sup>2-</sup>)

#### 5.1.2.1. Synthèses des produits de départ

##### - Synthèse des chlorures de terre rare hydratés

Les chlorures de terre rare hydratés ont été synthétisés à partir de leurs oxydes comme déjà décrits précédemment.

**- Synthèse du sel sodique de l'acide 5-hydroxy-benzène-1,3-dicarboxylique (hip)**

Le sel sodique a été préparé par addition de deux équivalents d'hydroxyde de sodium à une suspension aqueuse de l'acide. Ensuite, la solution limpide obtenue a été évaporée à sec. Une petite quantité d'éthanol a été ajoutée au solide résultant et la suspension a été agitée et chauffée au reflux pendant 1 h. Ensuite, la suspension a été refroidie à la température ambiante, puis de l'éthoxyéthane est finalement ajouté. A ce stade, la précipitation s'est produite. Après filtration et séchage, la poudre blanche du sel disodique est obtenue.

Le rendement est de 90 %.

**- Synthèse de la poudre microcristalline polymère de coordination à base de terre rare  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$**

Les poudres microcristallines sont obtenues en mélangeant des quantités stœchiométriques de chlorure de lanthanide dans l'eau avec le sel di-sodique de 5-hydroxy-benzène-1,3-dicarboxylique également dissous dans l'eau : une solution limpide de chlorure de lanthanide (0,5 mmol dans 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ) a été ajoutée à une solution aqueuse du sel disodique de  $\text{H}_2\text{hip}$  (0,75 mmol dans 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ). La précipitation s'est produite immédiatement. Ensuite, ces poudres ont été filtrées et séchées à température ambiante.

Les poudres blanches résultantes ont été obtenues avec des rendements de 90%.

Les poudres microcristallines ont été classées par familles de composés iso-structuraux en se basant sur leurs diagrammes de diffraction des rayons X.

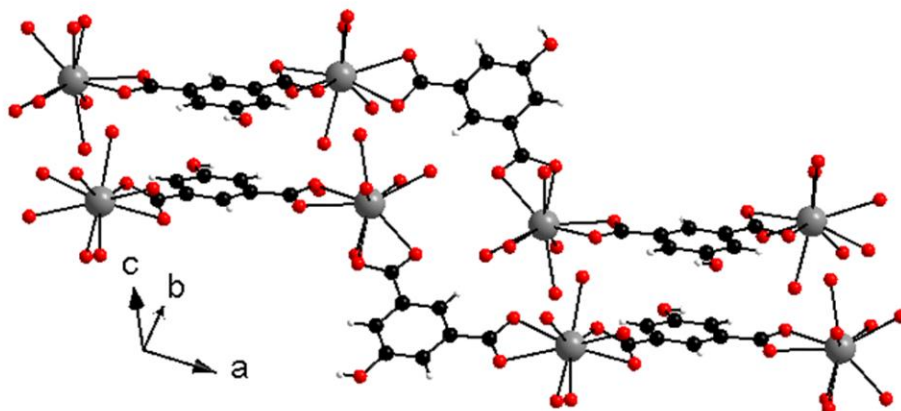
Trois familles peuvent être obtenues selon l'ion lanthanide utilisé. Nous distinguons les composés à base de lanthane, les composés à base de cérium et troisièmement les composés obtenus pour l'un des ions lanthanides compris entre le praseodymium et le lutétium (à l'exception du Pm) ou l'yttrium. La formule chimique est écrite de la façon suivante :  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  pour les composés homonucléaires et  $[\text{Ln}_2\text{Ln}'_{2x}(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  pour les composés hétéronucléaires. C'est cette troisième famille de composés que nous allons utiliser dans la suite.

### **5.1.2.2. Description de la structure cristalline et des caractéristiques des composés**

La structure cristalline est 1D et peut être décrite comme une juxtaposition d'un escalier de motifs moléculaires de la double chaîne. Chaque motif de la double chaîne moléculaire est constitué par deux chaînes moléculaires maintenues ensemble par un réseau de liaisons hydrogène fortes et par des interactions de type  $\pi$ -stacking (Figure 5.10).

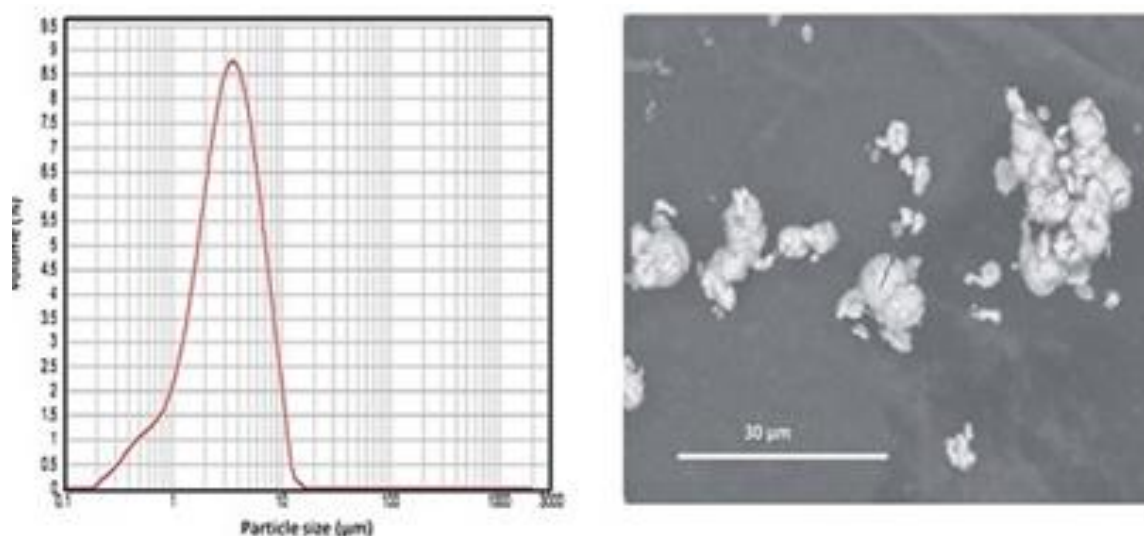
Tous les ions lanthanides ont un nombre de coordination 9 ; ils sont coordonnés à quatre oxygènes provenant des groupes carboxylates et cinq atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau.

L'électroneutralité est assurée par des ligands non-coordinés qui sont présents dans l'espace intermoléculaire.



**Figure 5.10 :** Projection en 1D des doubles chaînes moléculaires des motifs de  $[\text{La}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .

Toutes les poudres microcristallines obtenues avec différentes terres rares sont similaires : elles sont constituées de billes sphériques de diamètre moyen de 3,2  $\mu\text{m}$  (Figure 5.11).



**Figure 5.11 :** (a) Distribution en taille des particules. (b) Image MEB de la poudre microcristalline de  $[\text{La}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .

De plus, ces composés sont connus pour leurs stabilités thermiques. Des expériences de déshydratation-rehydratation ont démontré que le composé déshydraté se lie réversiblement aux molécules d'eau une fois exposé à une atmosphère humide. Ceci indique que ce système n'est pas détruit sous atmosphère déshydratée (Figure 5.12).



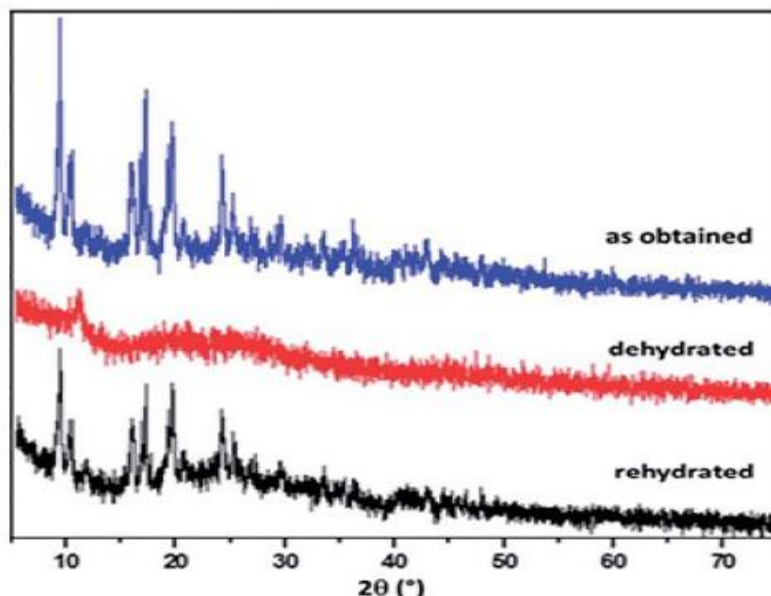


Figure 5.12 : Diagramme de diffraction des rayons X de  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  avant déshydratation, après déshydratation et après réhydratation<sup>18</sup>.

## 5.2. Nouvelle voie de synthèse verte de nano-polymère de coordination

Depuis de nombreuses années, notre groupe est impliqué dans les synthèses selon les principes de la « chimie verte ». Les poudres microcristallines des polymères de coordination à base de terres rares décrites précédemment ont été synthétisées en accord avec ce principe.

Comme déjà mentionnée dans le chapitre 1, la taille des nanomatériaux fait apparaître de nouveaux effets toxiques qui n'étaient jusqu'à présent pas connus et peut se révéler très dangereuse pour la santé de l'homme, mais aussi bien pour l'environnement. Le grand défi durant cette thèse était de pouvoir synthétiser des solutions colloïdales de polymères de coordination répondant au principe de la chimie verte. Donc ils doivent être non toxiques d'une part, mais d'autre part conserver leurs propriétés originales.

### 5.2.1. Principes de la chimie verte

Lancé au début des années 1990, le concept de la chimie verte est introduit en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, appartenant à l'EPA (United States Environmental Protection Agency). La chimie verte, appelée aussi chimie durable ou chimie écologique, prévoit la mise en œuvre de principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement : désormais, le développement de la chimie industrielle, issue des dérivés hydrocarbonés selon un paradigme hérité du XX<sup>ème</sup> siècle, doit intégrer les objectifs de la gouvernance environnementale dans ses aspects économiques et de la prévention de la santé humaine (maladie d'Alzheimer, cancer, diabète).

Les 12 principes de la chimie verte sont présentés dans la Figure 5.13.



Figure 5.13 : Les 12 principes de la chimie verte.

L'objectif est de minimiser le danger et d'augmenter considérablement l'efficacité de certaines pratiques chimiques. Elle se distingue donc de l'écologie pour laquelle les objectifs sont axés sur les phénomènes chimiques dans l'environnement : l'écologie est la chimie de l'environnement naturel, s'intéressant surtout aux polluants chimiques présents dans la nature, la chimie verte cherche à réduire et à éviter la pollution depuis sa source.

## 5.2.2. Les polyols

Il est bien connu, que les polymères de coordination à base de terres rares sont généralement insolubles dans tous les solvants organiques classiques. Ces derniers ont déjà été obtenus sous forme de nanoparticules en synthèse hydrothermale par micro-ondes assistée<sup>19</sup> ou par des techniques de confinement de croissance<sup>12, 20-23</sup>. Ces procédés de synthèse induisent une étape de purification et un traitement des poudres nanométriques qui sont bien connus pour être potentiellement dangereux<sup>24</sup>. Cet inconvénient peut être évité si les polymères de coordination sont synthétisés sous forme de poudres microcristallines et nanométrisées dans une deuxième étape.

### 5.2.2.1. Utilisation des polyols dans la nanométrisation

Comme les polymères de coordination à base de terres rares sont insolubles dans la plupart des solvants organiques nous ne trouvons pas dans la littérature d'exemples de nanométrisation de ces derniers.

Nous avons choisi le  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  comme modèle de polymères de coordination dans nos études car il est connu pour ses propriétés lumineuses « exceptionnelles » et sa



faible toxicité. Pour atteindre cet objectif, nous avons décidé de développer une nouvelle voie de synthèse qui consiste à nanométriser ces poudres microcristallines avec des solvants comportant plusieurs fonctions alcool. Ces fonctions ne semblent pas agressives pour les entités polynucléaires de terres rares. D'une part, ces polyols sont utilisés dans l'industrie alimentaire en tant qu'inhibiteurs de l'activité aqueuse<sup>25, 26</sup>, car ils interagissent avec l'eau par le biais de liaisons faibles<sup>27</sup>. L'utilisation de polyols comportant des chaînes carbonées courtes semble être efficace. D'autre part, nous trouvons dans la littérature que les groupements alcools peuvent substituer les molécules d'eau et établir des liaisons covalentes avec les ions lanthanides<sup>28</sup>.

Le solvant choisi est le glycérol (1,2,3-propantriol) symbolisé par GLY dans ce qui suit. Dans sa forme pure, c'est un liquide limpide, incolore, inodore et visqueux. Comme c'est un alcool trihydrique, il est polaire (4,21 D) avec une constante diélectrique élevée ( $\epsilon = 42,5$ ) à 25 °C qui est intermédiaire entre l'eau (78,5) et les liquides ioniques. De plus, il est soluble dans l'eau, partiellement soluble dans les solvants organiques tels que l'éthyle acétate, le dichlorométhane, le diéthyl éther... Sa viscosité est très élevée de l'ordre de 1,49 Pa.s. Ajoutons à tout ceci que c'est un solvant qui va nous permettre de développer une nouvelle voie de synthèse des nano-polymères de coordination qui répond de plus aux caractéristiques de la chimie verte.

En parallèle, des études ont été également faites avec de l'éthylène glycol symbolisé par EG dans la suite. Ce solvant est caractérisé par un moment dipolaire et une constante diélectrique de 2,28 D. Il est plus polaire que l'eau (1,85 D) ou les alcools conventionnels (MeOH, EtOH : 1,70 D). Il est miscible avec une grande partie des solvants polaires usuels et comporte une gamme thermique d'utilisation large (point de fusion/point d'ébullition en °C sous 760 mm Hg : -13,4/197).

En plus, des interactions potentielles avec les molécules d'eau coordonnées au complexe, ces solvants sont susceptibles d'avoir une affinité particulière pour les terres rares. Dans la littérature, nous trouvons parfois ces polyols comme des ligands qui forment des complexes avec les terres rares<sup>29-31</sup> ; le solvant vient compléter la sphère de coordination du métal même s'il est déjà encombré par des ligands de nature plus coordinante (carboxylate ou eau)<sup>32</sup>.

Dans notre composé le  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ , la sphère de coordination de l'ion terre rare comporte six  $\text{O}^{2-}$  qui proviennent du ligand téréphthalate et 2 molécules d'eau qui viennent compléter la sphère. Il est possible d'imaginer que ces 2 molécules d'eau soient substituées par des molécules de glycol (Figure 5.14).

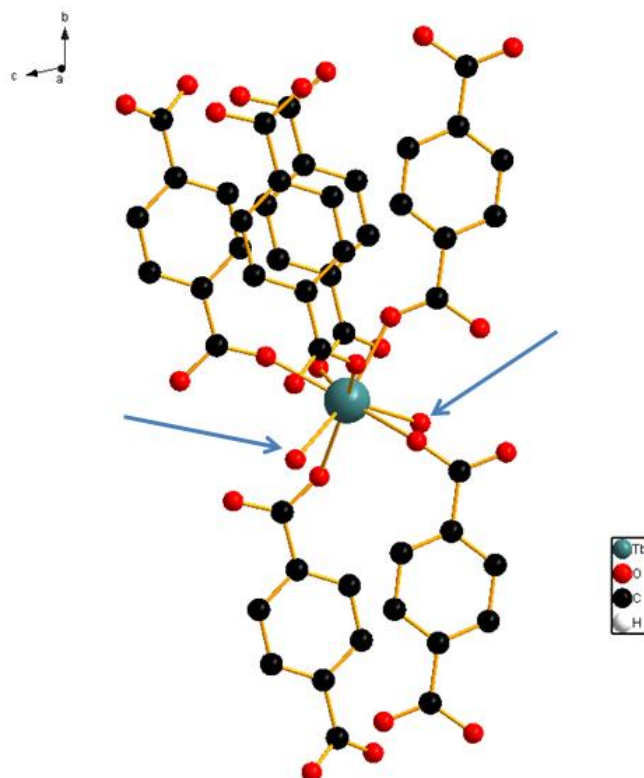


Figure 5.14 : Unité élémentaire dans le composé  $[Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty}$ . Les flèches indiquent les molécules d'eau de coordination.

### 5.2.2.2. Non-toxicité du glycérol

Avant d'utiliser le glycérol comme solvant potentiellement plus sûr, quelques points spécifiques doivent être pris en considération afin de maximiser autant que possible ses propriétés de solvant. Comme toutes nos synthèses répondent à la chimie verte, il est indispensable que le solvant lui aussi réponde aux caractéristiques de cette chimie verte.

**-Solubilité :** comme les solvants polaires tels que l'eau, le DMSO et le DMF, le glycérol est capable de faciliter la dissolution des sels inorganiques, des acides, des bases, des enzymes et de nombreux complexes de métaux de transition. En outre, il dissout également des composés organiques qui sont peu miscibles dans l'eau. De nombreux solvants hydrophobes, tels que les éthers et les hydrocarbures, ne sont pas miscibles dans le glycérol. Ceci permet d'éliminer par extraction liquide-liquide simple les produits de réaction.

**-Volatilité et point d'ébullition :** comme mentionné ci-dessus, le glycérol est non volatil sous pression atmosphérique normale et possède un haut point d'ébullition (290°C), rendant ainsi la réaction de distillation, une technique de séparation possible. En outre, en tenant compte de l'avantage de son point d'ébullition élevé, les réactions dans le glycérol peuvent être effectuées à des températures élevées, permettant ainsi l'accélération de la réaction, ou de rendre possible des réactions qui n'ont pas lieu à un point d'ébullition bas.

- **Sécurité** : les données sur la toxicité et la compatibilité environnementale doivent être collectées avant l'utilisation d'un solvant vert sur une grande échelle. Dans ce contexte, le glycérol a un net avantage par rapport à la plupart des solvants organiques. En effet, le glycérol est non toxique (LD 50 (oral rat) = 12 600 mg/kg), biodégradable et non-inflammable, de plus aucune précaution de manipulation spéciale ou de stockage n'est nécessaire. En particulier, la faible toxicité de glycérol permet son utilisation comme solvant dans la synthèse d'ingrédients pharmaceutiques actifs, dans laquelle la toxicité et les résidus de solvants doivent être soigneusement contrôlés.

-**Disponibilité**: pour être viable, un solvant vert doit être bon marché et disponible sur une grande échelle. Le glycérol répond à ces critères comme il est disponible sur une grande échelle dans l'industrie de l'huile végétale. Aujourd'hui, la production de glycérol a atteint 1,5 Mt en 2009. Le glycérol est également très peu coûteux (0,50 € / kg pour l'industrie pharmaceutique avec une pureté (99,9%) et 0,15 € / kg pour la qualité technique (80%)) et, même moins cher que l'eau.

Tous ces critères évoqués rendent le glycérol un solvant « idéal » pour la chimie verte<sup>33</sup>. Ceci va nous permettre donc de l'utiliser en tant que solvant pour la nanométrisation de la poudre microcristalline des polymères de coordination à base de terres rares.

### **5.2.3. Colloïdes luminescents à base de polymères de coordination**

Le point le plus important de cette nouvelle voie de synthèse est d'obtenir des nanopolymères de coordination à partir d'une poudre microcristalline par simple nanométrisation dans du glycérol tout en respectant les principes de la chimie verte.

#### **5.2.3.1. Nanométrisation du $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ avec le glycérol**

Les poudres microcristallines de polymères de coordination à base de terbium et europium ont été synthétisées. Une vérification par diffraction des rayons X par la poudre suite à ces synthèses permet de s'assurer de la qualité du produit. De plus, une fois la poudre synthétisée, elle est broyée manuellement. Cette étape n'est pas indispensable mais elle permet de minimiser le temps nécessaire à la nanométrisation.

Les poudres de  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  ont été dispersées dans 50 mL d'eau distillée. La suspension a été placée 25 minutes dans un bain à ultrason pour disperser et casser au maximum les agrégats. Les mesures effectuées par granulométrie laser sont exprimées en nombre passant en fonction de la taille en  $\mu\text{m}$ .

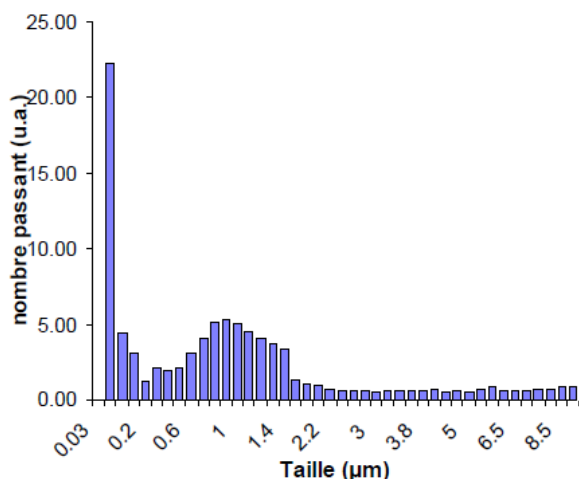


Figure 5.15 : Mesure granulométrique des poudres de  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ .

Nous observons sur les mesures granulométriques (Figure 5.15) trois familles de taille :

- $T \leq 0,3 \mu\text{m}$  ;
- $0,4 \mu\text{m} \leq T \leq 1,4 \mu\text{m}$  ;
- $T > 1,4 \mu\text{m}$

Les cristallites de taille supérieure à  $1,4 \mu\text{m}$  sont en général des agrégats de cristallites plus petits. La famille intermédiaire,  $0,4 \mu\text{m} \leq T \leq 1,4 \mu\text{m}$ , est facilement observable au microscope électronique à balayage et les images nous montrent des cristallites de forme «parallélépipédique». Cette famille de taille constitue la famille majoritaire en nombre (45%). Pour les tailles inférieures à  $0,3 \mu\text{m}$  (35% en nombre), l'observation des cristallites est difficile au microscope électronique à balayage.

La Figure 5.16 nous montre un cliché MEB de la poudre micrométrique du  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  de départ.

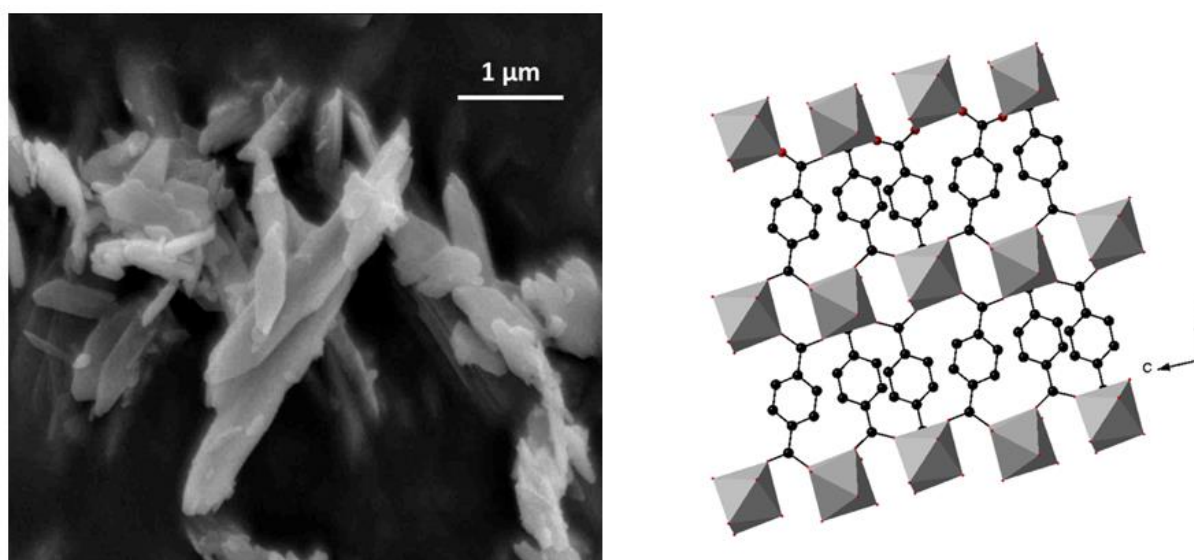


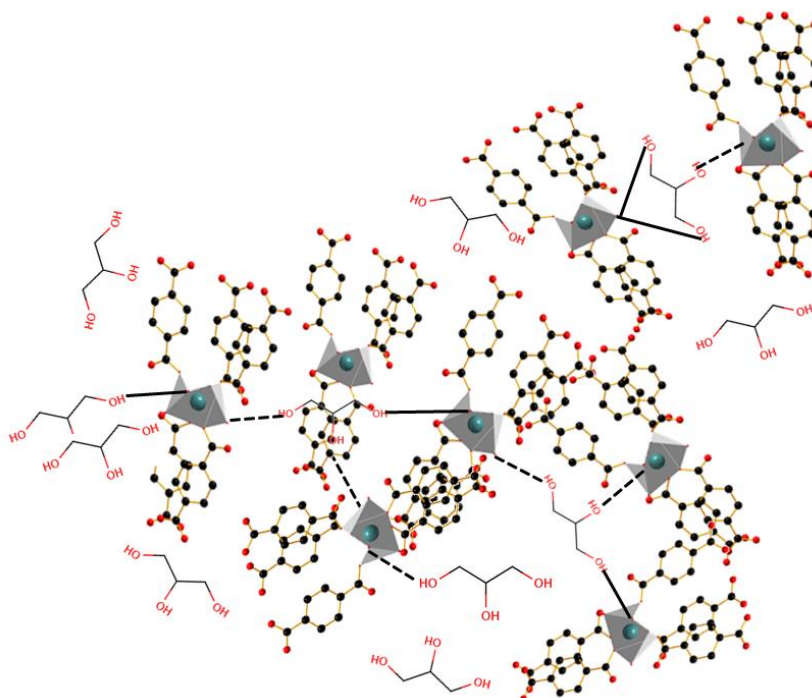
Figure 5.16 : A gauche, image MEB de la poudre microcristalline de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ . A droite, projection selon l'axe  $\vec{a}$  de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ .

### Mode opératoire :

Le glycérol est acheté avec une pureté de 99% et nous l'avons utilisé sans purification supplémentaire. 2 mg ( $\sim 5,6 \times 10^{-4}$  mmol) de la poudre microcristalline de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  décrite précédemment a été mélangé avec 40 mL de glycérol. La suspension résultante a été maintenue sous agitation vigoureuse à température ambiante dans un flacon scellé jusqu'à obtention d'une solution limpide. La date à laquelle la suspension devient limpide est référencée dans la suite comme  $t_0$  ( $t_0 = 10$  jours). La concentration de la solution est d'environ  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ .

Ces expériences suggèrent que des polymères de coordination sont solvatés par des molécules de GLY (glycérol). Ce phénomène a déjà été observé avec l'éthylène glycol pour les poly-oxo-métallates<sup>34</sup>, des nanoparticules d'or<sup>35</sup> et de complexes de lanthanides, mais à notre connaissance, c'est la première fois qu'il est observé pour les polymères de coordination à base de lanthanides. Ces nanoparticules seront symbolisées dans la suite par  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  et  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ .

Le principal avantage de cette nouvelle voie de synthèse est d'être très facilement reproductible, de ne nécessiter que de très faibles quantités de produits pour obtenir des solutions très lumineuses ce qui les rend potentiellement utiles pour des applications industrielles. De plus, nous sommes capables de synthétiser des nano-polymères de coordination dans un solvant vert, donc des nanoparticules non toxiques ayant des propriétés de luminescence importantes.



**Figure 5.17 :** Schéma de principe proposé pour représenter la nanométrisation qui s'établit dans le glycérol.

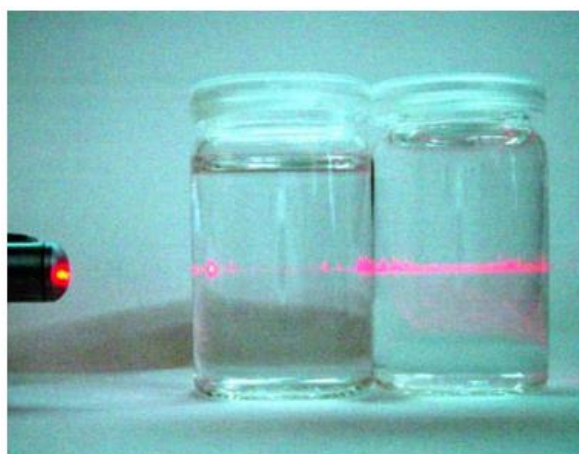
Comme le montre la représentation schématique de la Figure 5.17, il s'agit d'une hypothèse logique qui peut expliquer le phénomène observé. Nous remarquons bien que les

molécules de polyols viennent substituer les molécules d'eau ou se relier par des liaisons hydrogènes, réduisant ainsi la taille des polymères de coordination. Au-delà de  $5,6 \times 10^{-4}$  mmol de poudre microcristalline de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  il reste toujours dans la solution des agrégats micrométriques.

De plus, si notre hypothèse est vraie alors il s'agit d'une réaction cinétique qui peut continuer jusqu'à l'infini, même jusqu'à arriver à l'échelle de quelques nanomètres ; d'où l'importance de ce rapport entre la quantité de polymère de coordination et la quantité du solvant utilisé, qui est le glycérol dans notre cas.

A noter qu'au cours de la nanométrisation, notre solution peut être placée dans un bain à ultrasons pour assurer une meilleure dispersion et casser le maximum possible des agrégats, ce qui peut faciliter le rôle du glycérol et minimiser le  $t_0$  ( $t_0 < 10$  jours). Ajoutons à ceci qu'un chauffage ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) peut aussi accélérer la cinétique.

Le  $t_0$  a été défini par le temps au bout duquel la solution devient parfaitement limpide, et cette limpidité valide que nous sommes à l'échelle nanométrique comme déjà mentionné dans le chapitre 1. Un moyen simple de vérifier cette limpidité, en plus de la vérification qualitative à l'œil nu, est de faire passer un faisceau laser dans le domaine du visible à travers cette solution, si ce faisceau se disperse dans toutes les directions alors nous pouvons savoir que la limpidité n'est pas encore parfaite.



**Figure 5.18 :** Passage d'un faisceau laser dans deux flacons : à gauche, une solution contenant des complexes dont la taille est aux environs de 1 nm et à droite, une solution colloïdale dont la taille des particules est comprise entre 1 et 100 nm.

En présence de particules ou en présence d'agrégats non-dissous dont le diamètre est supérieur à  $\lambda/10$  dans la solution, le faisceau laser est fortement diffusé dans toutes les directions ce qui n'est pas le cas dans notre expérience.

Ce nouvel itinéraire sécurisé pour obtenir des solutions stables contenant des nanoparticules avec une luminescence accordable et des particules de tailles contrôlées sans manipulation de poudres nanométriques est très intéressant surtout si elle est transposable à d'autres solvants et/ou d'autres polymères de coordination. Une enveloppe soignée a été déposée concernant cette découverte.

### **5.2.3.2. Dilution du $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{Gly}$ dans l'éthanol et dans l'eau (1 :1)**

La nanométrisation est très difficile, car la structure du  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  est 3D, et n'est pas poreuse donc cette substitution des molécules d'eau du composé va commencer avec celles de la surface et cette opération cinétique continue au fur et à mesure du temps et elle ne s'arrête pas. Ainsi comme nous allons le démontrer dans ce qui suit, nous sommes capables de passer de cristallites de 1500 nm à des NPs de 20 nm et même 5 nm.

Si la synthèse de nanoparticules de taille contrôlée est visée, il faut être en mesure d'arrêter la nanométrisation de notre polymère de coordination. Du fait que ces polymères de coordination sont insolubles dans l'éthanol, qui est miscible avec le glycérol, nous l'avons utilisé pour diluer les nanoparticules présentes dans notre solution. Par conséquent, nous avons préparé un colloïde de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) et ensuite nous avons ajouté un volume équivalent d'éthanol.

De même, nous avons repris cette manipulation avec une dilution à l'eau au lieu de l'éthanol (1 :1). Nous voulons vérifier si nos polymères reprennent leur caractère insoluble dans l'eau.

Le but était de trouver un solvant capable d'arrêter cette dissolution qui peut continuer jusqu'à l'infini et de cette manière nous pouvons choisir la taille que nous désirons selon l'application visée d'une part et d'autre part obtenir un système moins visqueux. Dans notre cas, nous pouvons imaginer que les molécules d'éthanol viennent se mettre autour des NPs de polymères de coordination qui eux-mêmes sont entourés par des molécules de polyols  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty @ \text{GLY} @ \text{Ethanol}$ . Cet effet de dilution est incapable de casser le système formé, que nous adoptions l'hypothèse de liaisons covalentes ou celle de liaisons hydrogènes ; en présence de plusieurs liaisons hydrogènes nous aurons un effet identique à celui des liaisons fortes.

### **5.2.3.3. Caractère général de cette nouvelle voie de synthèse**

Nous nous sommes donc intéressés à changer d'une part le solvant en utilisant un composé qui est toujours de la famille des polyols qui est l'éthylène glycol et d'autre part le polymère de coordination  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}, (\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  dans le but de généraliser cette méthode de nanométrisation.

#### **5.2.3.3.1. Changement du solvant : Nanométrisation du $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ avec l'éthylène glycol**

Nous avons donc entrepris de reproduire cette étude en remplaçant le glycérol par l'éthylène glycol. En fait, comme déjà mentionné, l'éthylène glycol est également un solvant polaire (2,28 D) ayant une constante diélectrique élevée (38,7). De plus, ce qui peut être utile dans notre cas c'est qu'il est miscible dans l'éthanol et les mélanges cinquante-cinquante EG:

éthanol sont liquides sur une large plage de température (-50 °C / + 100 °C)<sup>36</sup>. Enfin, certains complexes de lanthanides à base d'EG ont déjà été décrits<sup>29, 31, 37-40</sup>, même à l'état solide<sup>32, 41</sup>.

Une solution d'éthylène glycol qui contient des nanoparticules de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ , ci-après symbolisée par  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty @ \text{EG}$  a été préparée selon le procédé décrit ci-dessus (agitation à température ambiante). Il est à noter que la solution est devenue parfaitement claire après seulement deux jours ( $t_0 = 2$  jours) et qu'il est possible de préparer des solutions un peu plus concentrées qu'avec le glycérol ( $\sim 0,075 \text{ g L}^{-1}$ ).

Cette nanométrisation plus rapide dans l'éthylène glycol peut être due au fait que l'EG présente deux fonctions alcools au lieu de trois comme dans le GLY ce qui le rend ainsi plus petit et plus labile et donc un solvant plus facile pour nanométriser notre polymère de coordination à base de terres rares.

#### **5.2.3.3.2. Changement du polymère de coordination : Nanométrisation du $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$**

Pour vérifier le caractère général de cette voie de synthèse, nous avons décidé d'étudier une autre série de polymères de coordination à base de terres rares. Comme la famille déjà étudiée présente une formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  et a une structure cristalline compacte 3D, nous avons choisi une autre famille de composés ayant une structure cristalline en 1D.

Ce composé appartenant à cette série, présente une formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ . Pour rappel, le hip est le 5-hydroxy-benzène-1.3-dicarboxylate et  $\text{Ln} = \text{Pr-Lu}$ . La neutralité est assurée par le ligand non coordonné présent dans l'espace intermoléculaire du motif.

La solution de  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2\text{H}_2\text{O}_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  a été préparée selon le procédé décrit ci-dessus dans le glycérol. Comme prévu, la solvation est beaucoup plus rapide pour ce composé :  $t_0 = \sim 3 \text{ h}$ . Nous pouvons aussi remarquer que de plus grandes concentrations peuvent être obtenues ( $\sim 0,15 \text{ g L}^{-1}$ ).

Cette dissolution beaucoup plus facile n'est pas étonnante, car la structure cristalline est en 1D contrairement au  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3,4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  qui est 3D et non-poreuse ce qui complique énormément la dissolution et la rend ainsi plus longue. En effet, dans ce dernier cas, elle se fait de l'extérieur vers l'intérieur et nécessite la présence d'un grand nombre de fonctions alcools supérieur à celui nécessaire pour le polymère de coordination 1D, ce qui justifie les concentrations plus grandes (0,15 pour 0,05  $\text{g L}^{-1}$ ).

Une autre hypothèse pour interpréter ce que nous venons d'observer, est la présence d'un grand nombre de molécules d'eau de coordination, ces molécules d'eau seront substituées par des molécules de glycol ce qui rendrait la dissolution plus rapide.



### **5.3. Conclusions**

Nous avons pu développer une méthode simple, efficace et reproductible pour nanométriser nos polymères de coordination à base de terres rares.

Le point le plus important c'est de pouvoir surmonter les problèmes de toxicité que nous pouvons rencontrer à l'échelle nanométrique et former des colloïdes en accord avec la chimie verte par un procédé « top-down ».

La nouvelle voie de synthèse nous a permis de nanométriser des polymères de coordination grâce à la présence des polyols tels que le glycérol et l'éthylène glycol. D'où l'hypothèse que ces molécules de polyols viennent substituer les molécules d'eau ou se relier par des liaisons hydrogènes à la terre rare, réduisant ainsi la taille des polymères de coordination.

Cette nouvelle voie de synthèse a été généralisée par le changement du solvant d'une part, et d'autre part par l'utilisation d'une nouvelle famille de polymères de coordination. Si la synthèse de nanoparticules de taille contrôlée est visée, il faut être en mesure d'arrêter la nanométrisation de notre polymère de coordination d'où l'utilisation d'un co-solvant, l'éthanol.

La poudre de ces derniers présente des propriétés luminescentes importantes donc il est très utile de pouvoir retrouver ces mêmes propriétés de luminescences en solution. Ces propriétés optiques et structurales seront discutées en détail dans le chapitre 6.

## Références

1. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469-472.
2. N. Kerbellec, C. Daiguebonne, K. Bernot, O. Guillou and X. Le Guillou, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451**, 377-383.
3. O. M. Yaghi, G. M. Li and H. L. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703-706.
4. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1450-1459.
5. K. Bernot, J. Luzon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Bogani, A. Vindigni, A. Rettori and M. G. Pini, *Physical Review B*, 2009, **79**.
6. G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, C. Daiguebonne, A. Caneschi and N. Mahe, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 3997-4003.
7. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 1126-1162.
8. J. Feng and H. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 387-410.
9. N. Kerbellec, L. Catala, C. Daiguebonne, A. Gloter, O. Stephan, J.-C. Buezli, O. Guillou and T. Mallah, *New Journal of Chemistry*, 2008, **32**, 584-587.
10. A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong and J. Li, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, **48**, 2334-2338.
11. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gerault, A. Deluzet and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 5399-5406.
12. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J.-C. Buezli, F. Gumy, L. Catala, T. Mallah, N. Audebrand, Y. Gerault, K. Bernot and G. Calvez, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 3700-3708.
13. V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Polles, S. E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J.-C. Buezli, S. V. Eliseeva and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 3464-3476.
14. V. Haquin, F. Gumy, C. Daiguebonne, J.-C. Buezli and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 4491-4497.
15. N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 2837-2843.
16. T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 1651-1657.
17. X. Fan, C. Daiguebonne, O. Guillou and M. Camara, *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*, 2014, **70**, m181-182.
18. X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, G. Calvez, L. Le Polles, K. Bernot and O. Guillou, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**, 5510-5525.
19. P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebric, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J. S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P. N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Ferey, P. Couvreur and R. Gref, *Nature Materials*, 2010, **9**, 172-178.
20. A. Cadiau, C. D. S. Brites, P. Costa, R. A. S. Ferreira, J. Rocha and L. D. Carlos, *Acs Nano*, 2013, **7**, 7213-7218.
21. L. Catala, T. Gacoin, J. P. Boilot, E. Riviere, C. Paulsen, E. Lhotel and T. Mallah, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 826-829.
22. L. Catala, F. Volatron, D. Brinzei and T. Mallah, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 3360-3370.
23. N. Kerbellec, L. Catala, C. Daiguebonne, A. Gloter, O. Stephan, J. C. Bunzli, O. Guillou and T. Mallah, *New Journal of Chemistry*, 2008, **32**, 584-587.
24. C. S. Yah, G. S. Simate and S. E. Iyuke, *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2012, **25**, 477-491.
25. C. Marcolli and T. Peter, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**, 1545-1555.
26. L. Ninni, M. S. Camargo and A. J. A. Meirelles, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2000, **45**, 654-660.
27. G. Dipaola and B. Belleau, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 1977, **55**, 3825-3830.
28. R. G. Pearson, *Coordination Chemistry Reviews*, 1990, **100**, 403-425.

29. H. Naruke, T. Yamase and H. Ohno, *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **261**, 140-144.
30. Y. Su, L. Yang, Y. Xu, Z. Wang, S. Weng, C. Yan, D. Wang and J. Wu, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 5508-5517.
31. L. Yang, X. Hua, J. Xue, Q. Pan, L. Yu, W. Li, Y. Xu, G. Zhao, L. Liu, K. Liu, J. e. Chen and J. Wu, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**, 499-510.
32. A. Nakajima, S. Itoh, M. Kurihara, M. Sakamoto, D. Yoshioka, M. Mikuriya, S. Hamakawa and F. Mizukami, *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, **11**, 323-325.
33. Y. Gu and F. Jerome, *Green Chemistry*, 2010, **12**, 1127-1138.
34. G. Liu, T. Liu, S. S. Mal and U. Kortz, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 10103-10110.
35. M. Shen, Y. Sun, Y. Han, R. Yao and C. Yan, *Langmuir*, 2008, **24**, 13161-13167.
36. D. W. Lee and C. M. Jensen, *Journal of Chemical Education*, 2000, **77**, 629-629.
37. S. J. Angyal and D. C. Craig, *Carbohydrate Research*, 1993, **241**, 1-8.
38. P. Delangle, C. Husson, C. Lebrun, J. Pecaut and P. J. A. Vottero, *Inorganic Chemistry*, 2001, **40**, 2953-2962.
39. Y. L. Su, L. M. Yang, Z. M. Wang, X. L. Jin, S. F. Weng, C. H. Yan, Z. W. Yu and J. G. Wu, *Carbohydrate Research*, 2006, **341**, 75-83.
40. L. M. Yang, Y. Zhao, W. Tian, X. L. Jin, S. F. Weng and J. G. Wu, *Carbohydrate Research*, 2001, **330**, 125-130.
41. Y.-S. Liu, M.-F. Tang and K.-H. Lii, *Dalton Transactions*, 2009, 9781-9786.



## Chapitre 6 : Caractérisation des colloïdes de polymères de coordination à base de lanthanides

La synthèse de solutions luminescentes, stables et accordables est potentiellement intéressante dans le domaine des surfaces éclairantes ou dans l'utilisation de ces luminophores comme marqueurs anti-contrefaçon dans des liquides techniques. Cependant cela reste un domaine de recherche compliqué. En effet, il est bien connu que la co-solubilisation de plusieurs entités luminescentes est difficile à réaliser. Les composés de coordination à base de lanthanides ont attiré l'attention vu leurs propriétés de luminescence uniques (cf. chapitre 1). La synthèse de complexes hétéronucléaires à base de lanthanides a conduit à des complexes fascinants<sup>1, 2</sup>. En outre, dans les complexes hétéronucléaires, le nombre d'ions lanthanides est limité et par conséquent la modulation de leurs propriétés luminescentes est aussi limitée. Au contraire, les polymères de coordination à base de lanthanide hétéronucléaires, même à l'échelle nanométrique, présentent un grand nombre de sites métalliques. De plus, comme les ions lanthanides ont des propriétés chimiques similaires, la conception de polymères de coordination à base de lanthanides hétéronucléaires avec des propriétés de luminescence contrôlées est possible. Malheureusement, ces composés sont généralement insolubles dans tous les solvants organiques classiques.

Comme déjà mentionné dans le chapitre 5, des poudres microcristallines de polymères de coordination à base de lanthanides homo et hétéro-nucléaires de formule générale  $[Ln_{2-2x}Ln'_{2x}(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}$  où  $H_2bdc$  est l'acide benzène 1,4-dicarboxylique,  $0 \leq x \leq 1$  et  $Ln$  et  $Ln'$  sont les ions lanthanides compris entre La et Tm plus Y ont été solubilisées dans des polyols notamment le glycérol et l'éthylène glycol.

Dans ce chapitre, ces solutions contenant des nanoparticules de polymères de coordination à base de lanthanides ont été caractérisées par diffusion quasi-élastique de la lumière (Dynamic Light Scattering DLS) et par des mesures de microscopie électronique à transmission (MET). Une étude détaillée sur leurs propriétés de luminescence en comparaison avec les matériaux massifs a été menée. De plus, leur stabilité en fonction du temps et de la dilution par un autre solvant a été également étudiée.

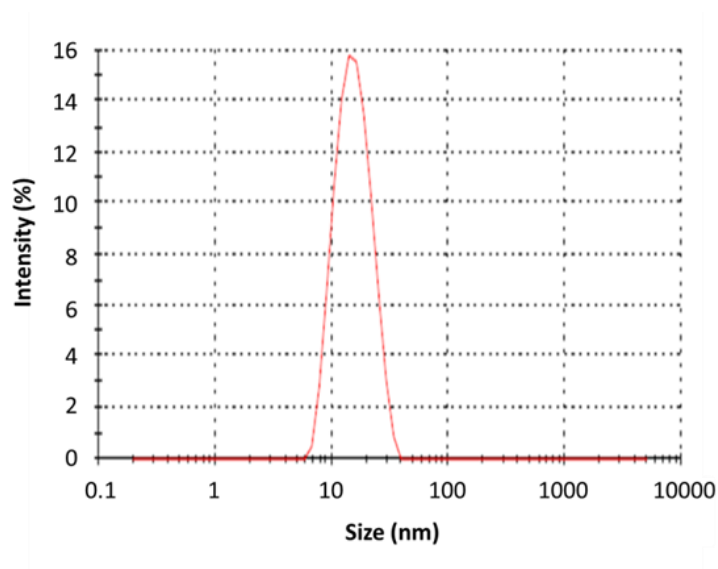
### 6.1. Propriétés structurales des colloïdes de $[Tb_2(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}@GLY$

#### 6.1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur nos solutions colloïdales contenant des nanoparticules de polymères de coordination, des mesures de DLS ont été effectuées avec un analyseur VASCO de chez CORDOUAN technologies. Sur cet appareil, le laser opère à 657 nm. Le calcul de la taille de ces entités nécessite la connaissance de la viscosité donc cette dernière a été mesurée avant chaque mesure DLS à l'aide d'un viscosimètre Brookfield RVDV-II+.

Ces mesures ont été effectuées pour  $t_0 + 30$  ( $t_0 = 10$  jours que nous avons choisis lorsque le mélange devient parfaitement limpide sous agitation). Pour rappel, la taille moyenne de nos cristallites de la poudre micrométrique de départ est de l'ordre de 1,4  $\mu\text{m}$ .

La mesure de la taille des entités ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ ) présentes en solution saturée montre une taille moyenne de diamètre hydrodynamique de l'ordre de 20 nm (Figure 6.1). La viscosité est de 16,42 cP (ou mPa.s) à 20°C. Sur la base des données cristallographiques, nous pouvons estimer que dans chaque nanoparticule de 20 nm nous avons environ 40 terres rares ; la présence des groupements polyols va permettre d'espacer les terres rares de façon à éviter le quenching entre ces dernières, mais aussi que ça reste suffisamment proche pour que l'effet antenne soit toujours possible.



**Figure 6.1 :** Mesure DLS de la suspension des NPs de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $t_0 + 30$ ). La viscosité est de 16,42 cp à 20°C.

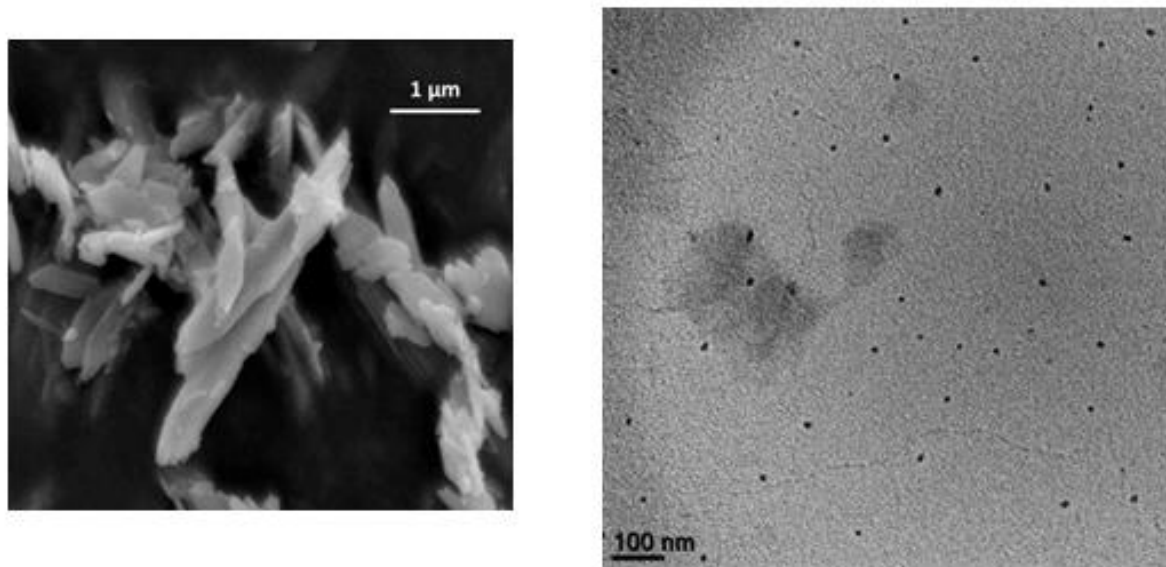
### 6.1.2. Microscopie électronique à transmission des nano-polymères de coordination

Le but est maintenant de vérifier les mesures obtenues par DLS et de caractériser davantage notre système au niveau de la taille des NPs de polymère de coordination. Pour cela, nous avons utilisé la technique de microscopie électronique à transmission (MET).

Les clichés MET obtenus ont été réalisés en mode Bright Field. L'échantillon a été préparé par dilution à l'éthanol de la solution initiale de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ . Une goutte de la solution a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone.

Le cliché MET obtenu montre bien que nous avons des NPs de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  dont la morphologie est plus ou moins sphérique et dont la taille est de l'ordre d'environ 16 nm (Figure 6.2). Cette différence avec le diamètre obtenu par la DLS est due au fait que cette technique donne le diamètre hydrodynamique des particules qui est forcément supérieur au diamètre réel des particules car il englobe aussi la double-couche électrique. De plus, la

préparation de l'échantillon sur la grille de cuivre carbonée et le support en carbone peuvent induire des fluctuations de la taille par rapport à celle en solution.



**Figure 6.2 :** A gauche, image MEB des cristallites de la poudre micrométrique de départ de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .  
A droite, image MET de la solution colloïdale de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ .

Ce résultat est d'une importance majeure, car nous sommes les premiers à passer en solution un polymère de coordination dont les cristallites sont de l'ordre de 1,4  $\mu\text{m}$  par un traitement post-synthèse qui répond aux principes de la chimie verte.

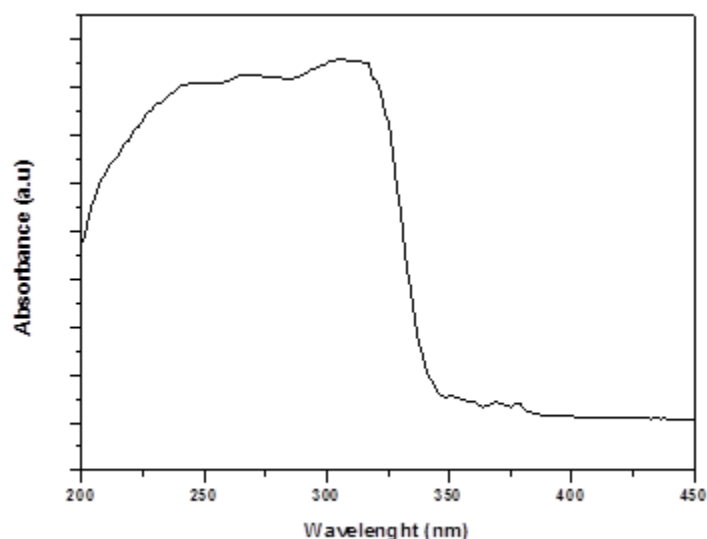
## 6.2. Propriétés optiques des colloïdes de $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$

Le défi maintenant est de vérifier que le polymère de coordination n'a pas été détruit lors de la nanométrisation. Une étude des propriétés optiques est indispensable pour vérifier que nous avons bien gardé ses caractéristiques de luminescence.

### 6.2.1. Spectres d'absorption

Les mesures d'absorption ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de la gamme Lambda 650 développé par Perkin-Elmer. Pour les composés homonucléaires de la famille  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  l'absorption dans l'ultra-violet est principalement attribuée au ligand benzène-1,4-dicarboxylate<sup>3, 4</sup> (Figure 6.3). Cette absorption est comprise entre 200 à 320 nm. L'état singulet  $S_1$  associé au ligand est compris au minimum pour des énergies de 320 nm.

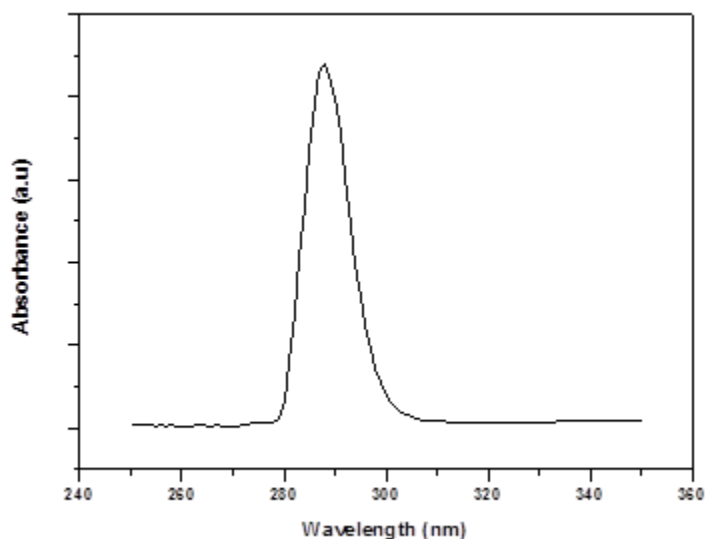
A noter que l'absorption dans la zone spectrale entre 300 et 320 nm est observée pour tous les composés ayant une formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  avec  $\text{Ln} = \text{La}-\text{Yb}$  plus Y à l'état solide.



**Figure 6.3 :** Spectre d'absorption du composé  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  à l'état solide.

Cette gamme d'absorption est intéressante d'un point de vue applicatif. Une des longueurs d'onde des lampes UV commerciales couramment utilisée est de 312 nm. A cette longueur d'onde, l'absorption est relativement importante ; c'est pourquoi nous utiliserons dans nos mesures une longueur d'onde d'excitation de l'ordre de 312 nm dans le but de concilier les aspects applicatifs potentiels et la compréhension des phénomènes de luminescence des luminophores étudiés dans ce mémoire.

Le ligand  $\text{bdc}^{2-}$  non coordonné dissout en solution aqueuse présente une bande d'absorption qui est décalée vers le bleu (Figure 6.4).



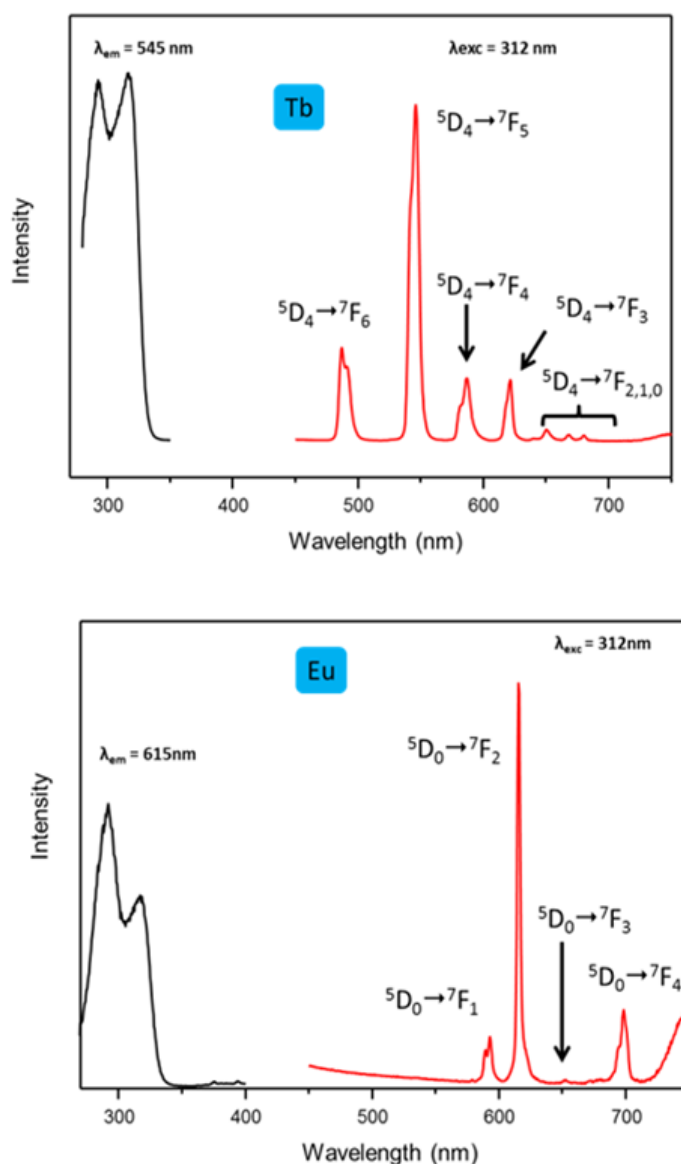
**Figure 6.4 :** Spectre d'absorption à l'état liquide d'une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{bdc}$ .



### 6.2.2. Spectres d'excitation et d'émission

Un moyen de prouver que le polymère de coordination est dissout et non détruit, est de mesurer les spectres d'excitation et d'émission des colloïdes afin de vérifier la présence de l'effet antenne<sup>5</sup> qui est un signe de transfert d'énergie du ligand vers la terre rare dans un polymère de coordination.

Les spectres d'excitation présentent de larges bandes avec un maximum à 312 nm qui peuvent être attribuées au ligand. Les spectres d'émission ( $\lambda_{exc} = 312$  nm) sont typiques de l'émission des ions lanthanides impliqués.



**Figure 6.5** : En haut, spectre d'excitation et d'émission de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $t_0 + 5$ ) ; en bas, spectre d'excitation et d'émission de  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $t_0 + 15$ ).

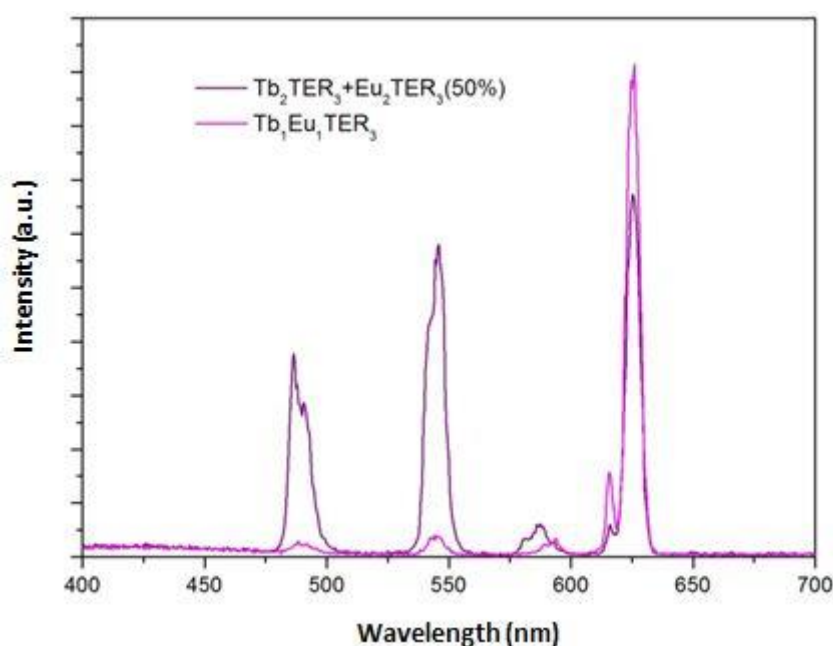
Les résultats montrés dans la Figure 6.5 montrent que le ligand reste bien coordonné à la terre rare.

Par exemple, le spectre d'émission du composé à base de terbium nous montre sept transitions  $^5D_4 - ^7F_{J=6-0}$ . L'intensité d'émission prépondérante est obtenue pour la transition  $^5D_4 - ^7F_5$  vers 545 nm. Ceci explique la luminescence verte des ions terbium. Pour ce composé, les transitions  $^5D_4 - ^7F_6$  et  $^5D_4 - ^7F_4$ ,  $^5D_4 - ^7F_3$  sont du même ordre de grandeur et relativement intenses par rapport à la transition  $^5D_4 - ^7F_5$ . Les transitions  $^5D_4 - ^7F_2$ ,  $^5D_4 - ^7F_1$ ,  $^5D_4 - ^7F_0$  restent très faibles.

D'autre part, pour le composé homonucléaire à base d'euporium, la transition  $^5D_0 - ^7F_2$  vers 615 nm est largement plus intense que les autres transitions. La couleur d'émission rouge correspond bien à cette transition.

Dans les deux cas, le spectre d'excitation pour  $\lambda_{em} = 545$  nm,  $^5D_4 - ^7F_5$  dans le cas du terbium et pour  $\lambda_{em} = 615$  nm,  $^5D_0 - ^7F_2$  dans le cas de l'euporium présente des maximums à 298 et 312 nm ce qui justifie notre choix des longueurs d'onde d'excitation utilisées pour la suite.

De plus, des mesures d'émission en excitant à 312 nm ont été enregistrées pour comparer un composé binucléaire  $[Tb_{1.0}Eu_{1.0}(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}@GLY$  par rapport à un mélange 50/50 de  $[Tb_2(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}$  et de  $[Eu_2(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}$  comme montré dans la Figure 6.6.



**Figure 6.6 :** Spectres d'émission sous excitation 312 nm pour  $t_0 + 2$ . En mauve, le mélange 50/50 de  $[Tb_2(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}@GLY$  et  $[Eu_2(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}@GLY$  et en violet le composé hétéronucléaire  $[Tb_{1.0}Eu_{1.0}(bdc)_3,4H_2O]_{\infty}@GLY$ .

Le comportement de nos polymères de coordination sous forme colloïdale est le même que celui des poudres ; la structure du polymère de coordination est donc conservée.

### 6.2.3. Mesures colorimétriques

Nous allons présenter les résultats colorimétriques de certains composés homo et hétéro-nucléaires étudiés au cours de la thèse. Tous les calculs colorimétriques et les résultats ont été effectués dans le système de référence CIE 1931 X, Y, Z.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre développé par la société MAJANTYS®. Une interface permet de contrôler, d'effectuer les mesures et les calculs colorimétriques. L'échantillon est placé dans une chambre protectrice sous une lampe UV. L'émission de luminescence est enregistrée par le spectrophotomètre via une fibre optique. L'information est ensuite retranscrite en coordonnées colorimétriques ou en spectre.

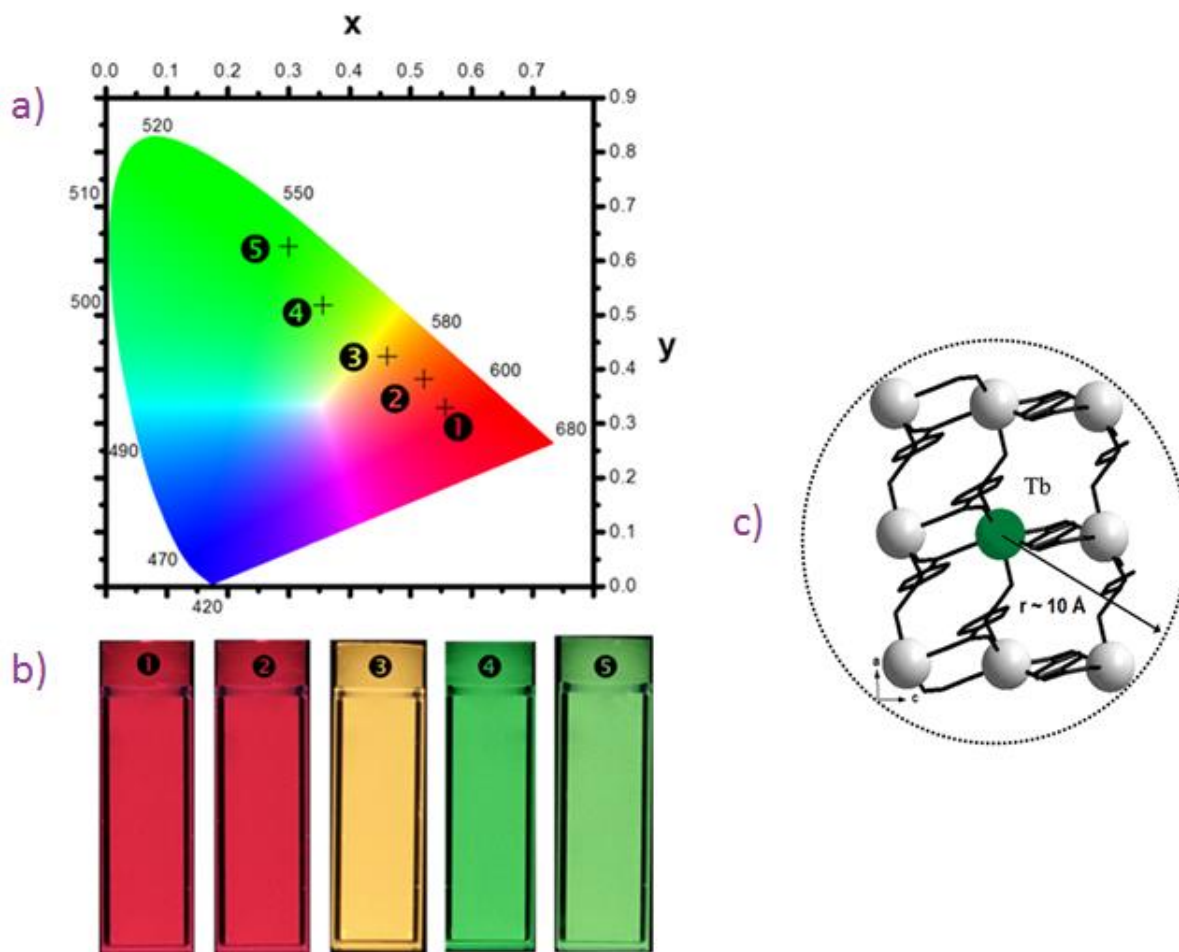
Le spectrophotomètre impose que les enregistrements soient effectués entre 380 et 780 nm par pas de 5 nm.

Les facteurs les plus importants dont il faut tenir compte durant ces mesures pour assurer une bonne reproductibilité des mesures sont la prise en compte de l'incertitude de la mesure sur x et y d'une part et la définition du temps d'enregistrement de la mesure ou du temps d'intégration d'autre part.

Les polymères de coordination dont nous avons mesuré les coordonnées colorimétriques de luminescence étaient sous excitation UV avec une longueur d'onde d'excitation de 312 nm. Le but de nos mesures était de prouver que la structure de notre polymère de coordination à l'échelle nanométrique est la même que celle du matériau massif. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons préparé des colloïdes de  $[\text{Tb}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ ,  $[\text{Tb}_{1.0}\text{Eu}_{1.0}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ , et d'un mélange équimolaire de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  et de  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ .

Comme déjà mentionné dans le chapitre 5, sous forme de poudre, le composé hétéronucléaire  $[\text{Tb}_{1.0}\text{Eu}_{1.0}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  présente une couleur rouge alors que le mélange équimolaire de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  et de  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  présente une couleur verte. Si nous réussissons dans notre cas à observer ce phénomène, nous pouvons ainsi prouver que notre polymère de coordination n'est pas cassé, nous l'avons nanométrisé tout en gardant sa structure.

Des mesures colorimétriques ont également été faites sur des composés homonucléaires tels que le  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  et le  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  et des images de ces échantillons sous excitation UV ont été enregistrées en parallèle (Figure 6.7).



**Figure 6.7 :** a) et b) Mesures colorimétriques et images de  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  (❶),  $[\text{Tb}_{1.0}\text{Eu}_{1.0}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  (❷),  $[\text{Tb}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  (❸), et le mélange équimolaire de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  et  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  (❹) et  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  (❺) sous excitation UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 312\text{nm}$ ) à  $t = t_0 + 2$ . c) Illustration d'un ion terbium et de ses huit plus proches voisins dans un rayon de  $10 \text{ \AA}$  au sein de la structure cristalllographique  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .

La couleur observée dans le cas du composé binucléaire  $[\text{Tb}_{1.0}\text{Eu}_{1.0}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  provient des transferts d'énergie de type  $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ . Les ions terbium se désexcitent de façon non-radiative vers les ions europium.

Le taux de transfert des ions terbium vers les ions europium est important tant que les distances  $\text{Tb}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$  sont inférieures à  $10 \text{ \AA}$ . Le cercle décrit par un rayon de  $10 \text{ \AA}$  englobe neuf ions  $\text{Ln}^{3+}$  (Figure 6.7 c). Donc un terbium se désexcitera lorsqu'il rencontrera un ion europium dans un rayon de  $10 \text{ \AA}$  et ceci n'est possible que si ces deux ions se trouvent dans la même entité cristalline raison pour laquelle nous avons une couleur verte dans le cas du mélange équimolaire de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  et de  $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .

Il est à noter que, malgré la faible concentration des nanoparticules ( $\sim 0,05 \text{ g L}^{-1}$ ), ces solutions présentent une luminescence relativement intense.

### 6.2.4. Mesures de luminance

Des mesures de luminance ont été effectuées avec un luminomètre composé d'un capteur permettant d'obtenir la valeur de la luminance en  $\text{Cd/m}^2$  pour un échantillon donné. Un fluxmètre composé d'un capteur de flux étalonné pour la longueur d'onde de 312 nm sert à nous préciser quand le flux est stabilisé afin d'effectuer la mesure.

**Tableau 6.1** : Luminance des solutions contenant les nanoparticules sous excitation UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$ )

|                  | Sample  | Luminance<br>( $\text{Cd m}^{-2}$ )* |
|------------------|---|--------------------------------------|
| ❶                | $[\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  | 0.4(1)                               |
| ❷                | $[\text{Tb}_{1,0}\text{Eu}_{1,0}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$   | 0.6(1)                               |
| ❸                | $[\text{Tb}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$   | 0.6(1)                               |
| ❹                | $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY} + [\text{Eu}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ | 1.8(1)                               |
| ❺                | $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  | 5.3(1)                               |
| * $t = t_0 + 10$ |   |                                      |

Les résultats du Tableau 6.1 sont en accord avec ce qui a été observé pour les matériaux massifs. Ils démontrent clairement qu'il y a eu un transfert d'énergie intermétallique efficace du terbium à l'euporium et comme déjà mentionné ceci n'est possible que s'ils sont suffisamment proches les uns des autres, c'est-à-dire qu'ils appartiennent à la même nanoparticule. Par conséquent, ces mesures montrent que la structure moléculaire du polymère de coordination massif est conservée dans les nanoparticules.

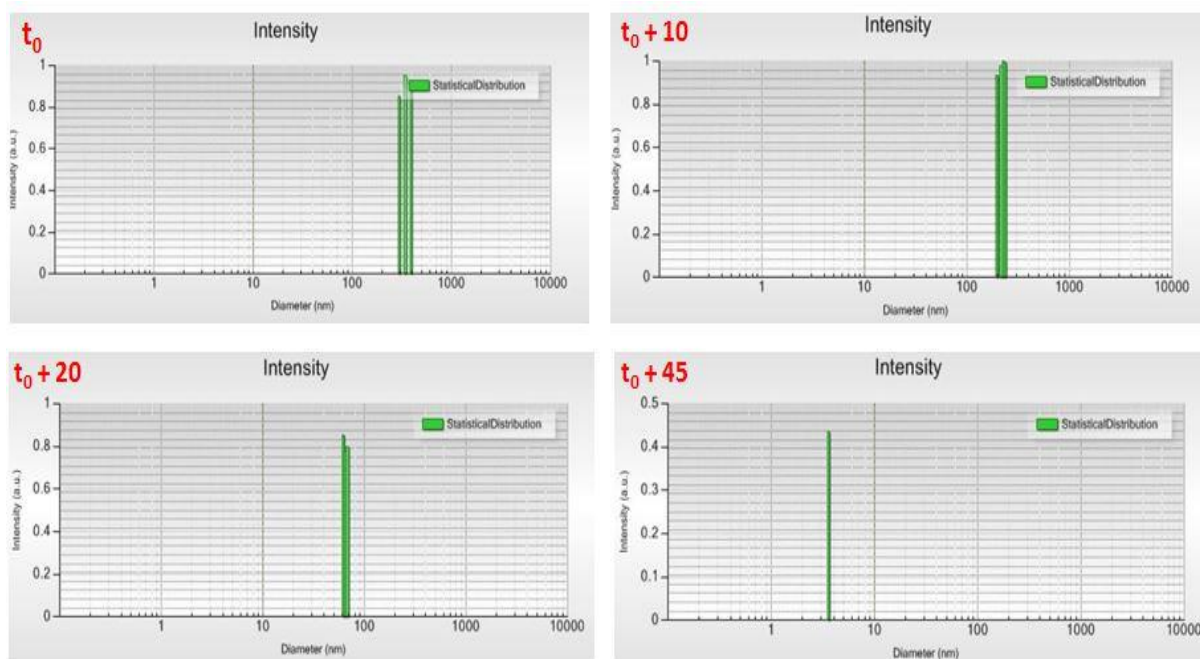
Des mesures de luminance ont également été faites sur des composés hétéronucléaires en diluant l'euporium ou le terbium par du gadolinium ou du lanthane par exemple. Des études sur des composés dans leur état solide tels que  $[\text{Gd}_{2x}\text{Eu}_{2-2x}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  et  $[\text{Gd}_{2x}\text{Tb}_{2-2x}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ont montré que pour  $x = 0,2$  on a une augmentation de la luminescence en comparaison avec les composés homonucléaires à base de Tb ou Eu et ceci est dû à une diminution du quenching entre les ions de terres rares lorsqu'ils sont dilués.

Dans notre cas, les colloïdes ont montré une luminance de  $6 \text{ Cd m}^{-2}$  dans le cas du  $[\text{Gd}_{0,4}\text{Tb}_{1,6}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  et  $0,5 \text{ Cd m}^{-2}$  dans le cas du  $[\text{Gd}_{0,4}\text{Eu}_{1,6}(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ . Les valeurs de luminance sont relativement importantes compte tenu de la concentration faible en nanoparticules de polymères de coordination à base de terres rares des solutions.

### 6.3. Contrôle de la taille des nanoparticules

A ce stade, nous avons démontré que les cristallites micrométriques du polymère de coordination à base de terres rares peuvent être divisées en particules nanométriques. Le mécanisme de cette séparation n'a pas été entièrement établi, mais implique probablement une solvation des ions lanthanides par le glycérol.

Si cette hypothèse est correcte, la division des nanoparticules doit se poursuivre même après que la solution soit devenue limpide.



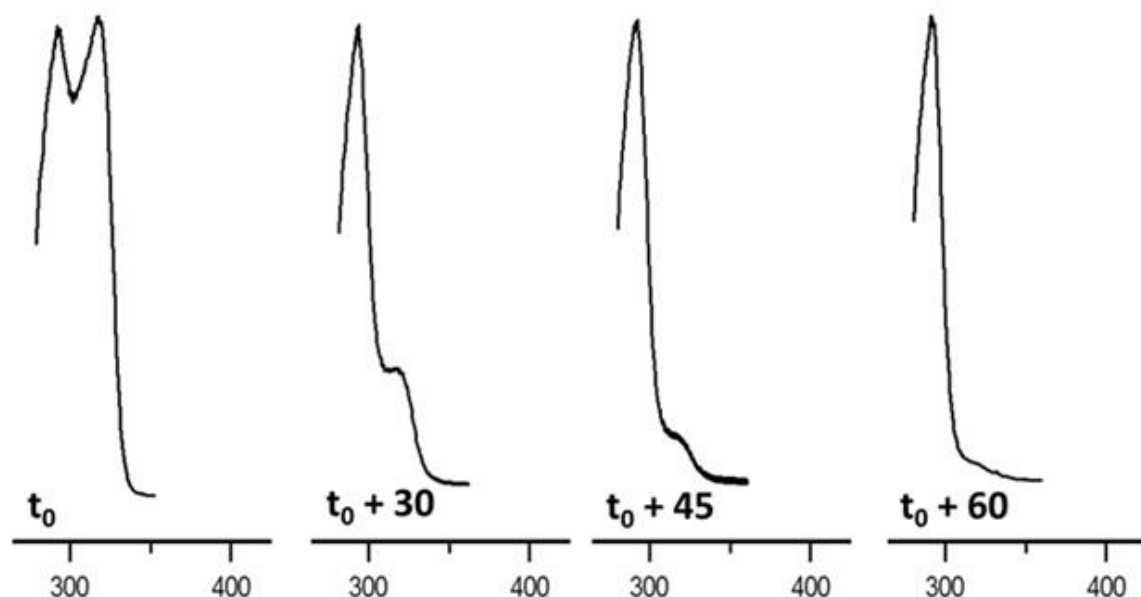
**Figure 6.8 :** Mesures DLS de la solution colloïdale de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  pour  $t_0$ ,  $t_0 + 10$ ,  $t_0 + 20$  et  $t_0 + 45$ .

Afin d'obtenir de plus amples informations sur ce système, les colloïdes ont été étudiés par diffusion dynamique de la lumière. Les mesures DLS de la Figure 6.8 prouvent bien notre hypothèse ; la taille des particules passe de 200 nm lorsque la suspension devient claire ( $t = t_0$ ) puis continue à diminuer et atteint 20 nm après un mois et 5 nm au bout d'un mois et demi.

Cette diminution de la taille des particules est accompagnée d'une évolution des propriétés de luminescence de la solution colloïdale.

La Figure 6.9 montre que la bande centrée à 312 nm, dans les spectres d'excitation, disparaît au fur et à mesure que la taille moyenne des particules diminue. Il est bien connu que les électrons 4f ne présentent pas de confinement quantique, même dans des nano-cristaux<sup>6,7</sup>.

Cependant, ce phénomène peut être lié à la perte progressive du caractère massif des particules. En effet, les particules nanométriques présentent un rapport surface sur volume plus élevé que celui des matériaux massifs. Par conséquent, plus les particules sont petites, plus nombreux sont les ligands  $\text{bdc}^{2-}$  non coordonnés.



**Figure 6.9 :** Spectres d'excitation de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$ ) enregistrés à des dates différentes.

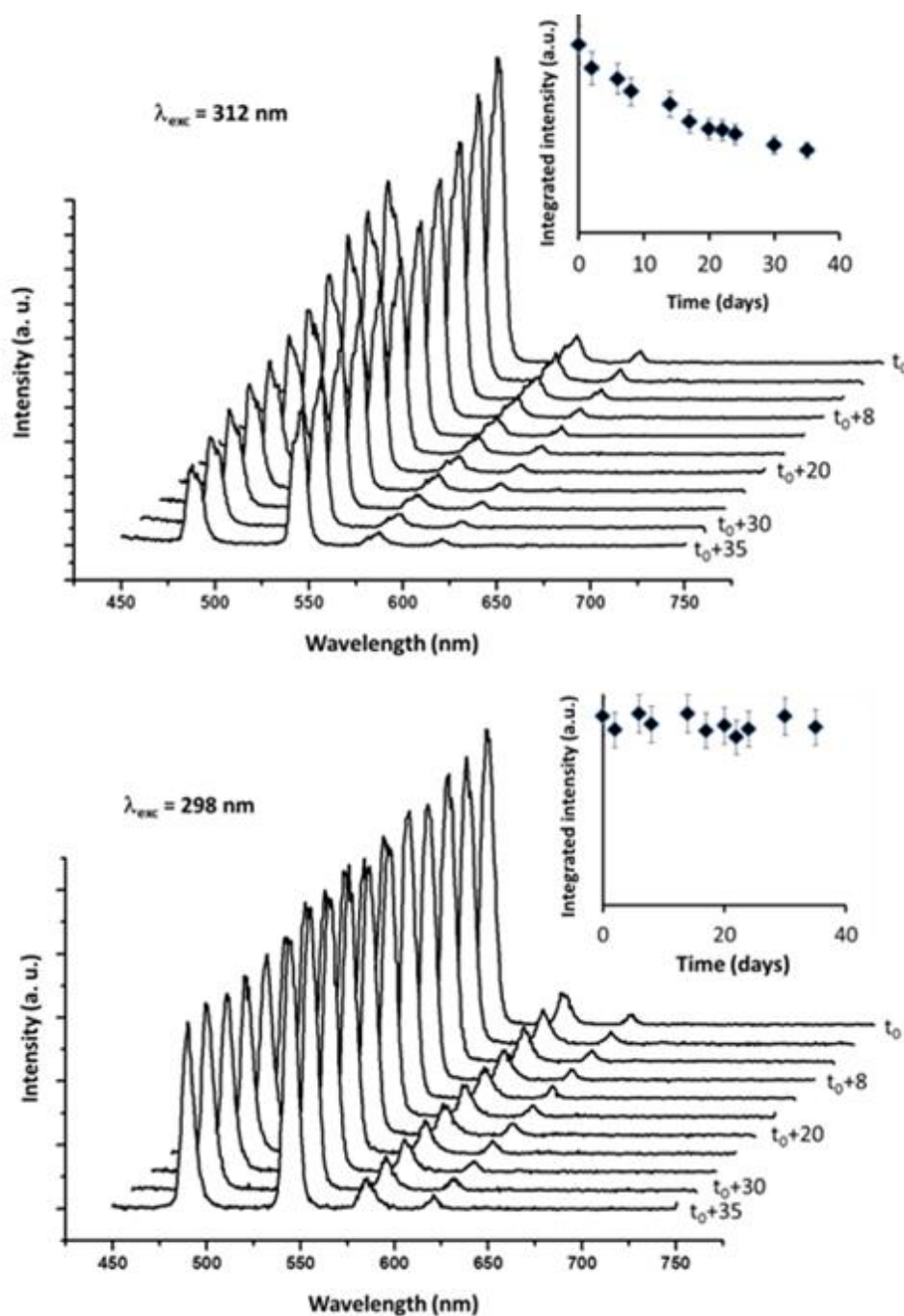
Comme déjà mentionné précédemment, l'absorption dans cette région du spectre (300-320 nm) est observée pour tous les composés ayant la formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  avec  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}$ , plus  $\text{Y}$  à l'état solide et a déjà été attribuée à l'absorption du ligand. A l'opposé, le ligand  $\text{bdc}^{2-}$  non coordiné présente une bande d'absorption décalée vers le bleu qui se superpose parfaitement avec la bande d'excitation centrée à 298 nm observée pour les suspensions étudiées.

### 6.3.1. Evolution de la luminescence des colloïdes @GLY en fonction du temps

Le but maintenant est de trouver une relation entre l'intensité d'émission des NPs de polymères de coordination à base de terres rares et leurs tailles.

La Figure 6.9 montre clairement que pour  $t = t_0$ , les spectres d'excitation présentent des intensités égales à 298 nm et 312 nm. Par conséquent, à l'instant  $t = t_0$ , les irradiations de la solution de nanoparticules contenant du Tb à ces deux longueurs d'onde ont conduit au même spectre d'émission typique du  $\text{Tb}^{3+}$  (Figure 6.10). Pour  $t > t_0$  l'efficacité des deux longueurs d'onde d'excitation est différente : (i) lorsque la longueur d'onde d'excitation utilisée est 312 nm, l'intensité d'émission diminue au cours du temps ; (ii) lorsque la longueur d'onde d'excitation utilisée est 298 nm, l'intensité d'émission ne varie pas.

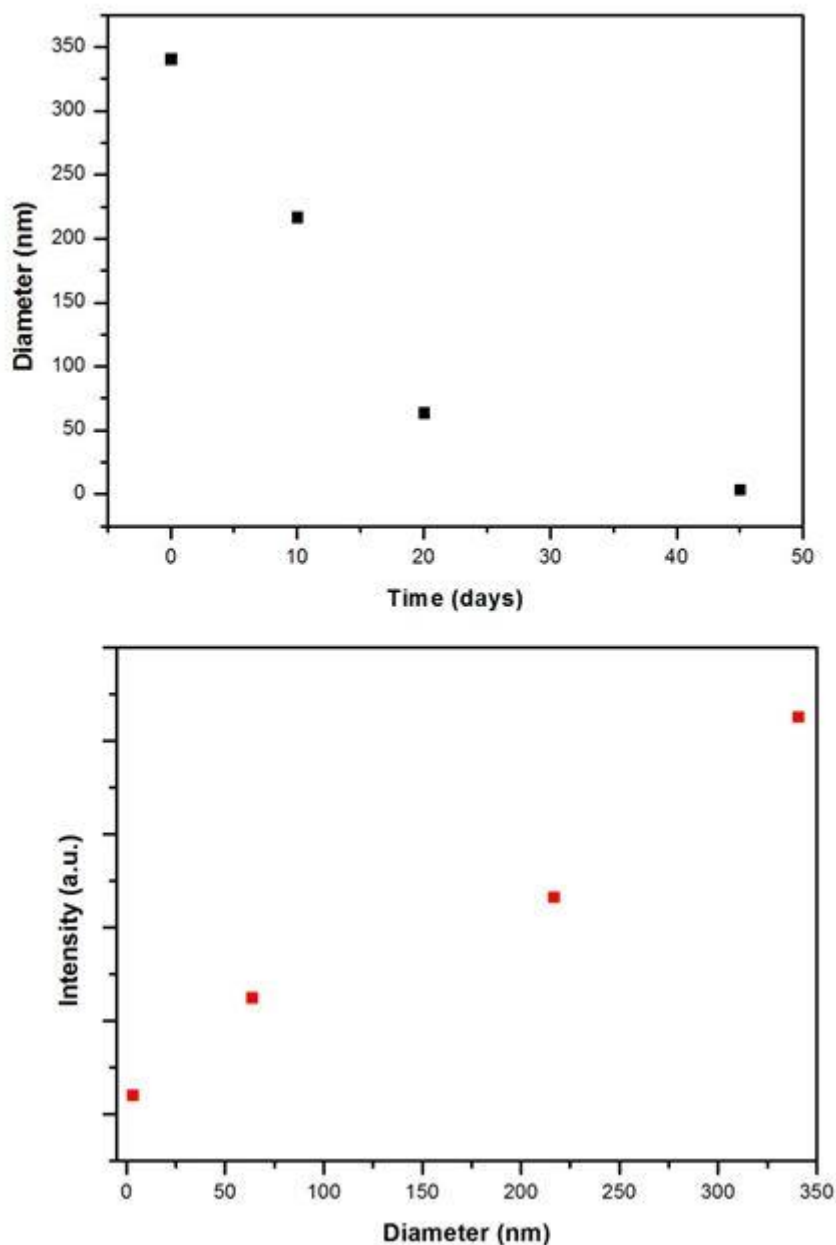




**Figure 6.10 :** Spectres d'émission en fonction du temps du  $[Tb_2(bdc)_3,4H_2O]_\infty@GLY$  avec une longueur d'onde d'excitation de 312 nm (en haut) et 298 nm (en bas). En insert, les intensités intégrées de la transition  $^5D_4 - ^7F_5$  (545 nm) en fonction du temps.

Ceci permet le contrôle de la taille des nanoparticules par la simple mesure des spectres d'émission, dans les mêmes conditions opératoires, à deux longueurs d'onde d'excitation. Ensuite, le rapport relatif des intensités intégrées d'un pic d'émission non sensible peut être lié à la taille des nanoparticules (Figure 6.11).





**Figure 6.11 :** Evolution de la taille en fonction du temps (en haut) et variation de l'intensité du pic centré à 312 nm en fonction de l'évolution de la taille (en bas).

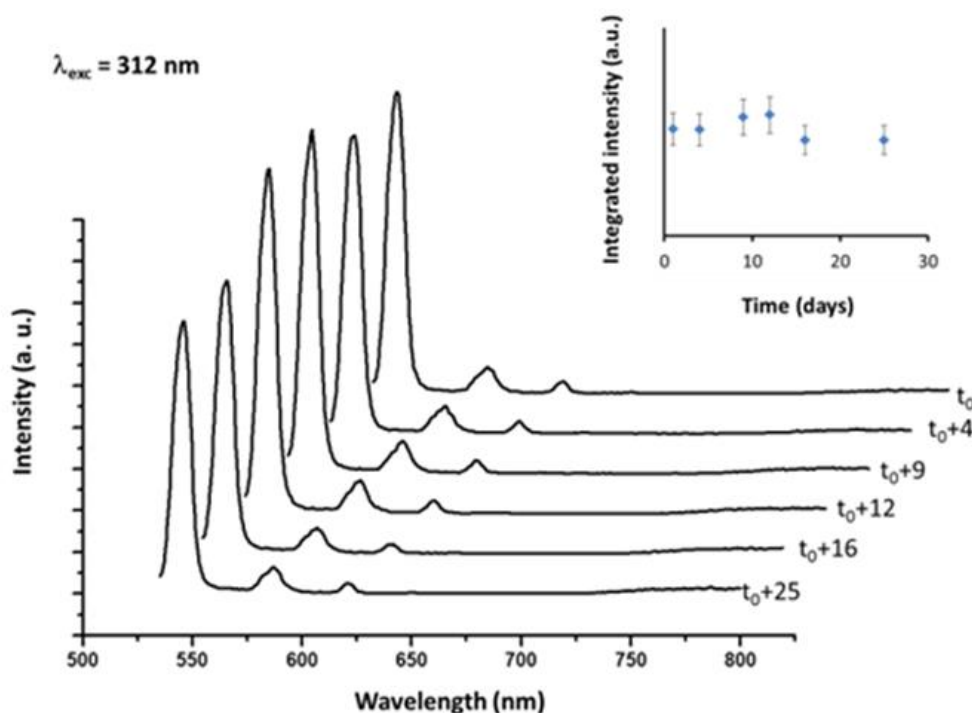
Il est donc possible de corréler les phénomènes de luminescence à la taille des nanoparticules de polymères de coordination à base de terres rares présentent dans les colloïdes ce qui est d'une importance majeure pour plus de contrôle de notre système.

### 6.3.2. Evolution de la luminescence des colloïdes @GLY avec une dilution $1/2$ dans l'éthanol en fonction du temps

Notre synthèse qui permet la formation de nanoparticules à partir des poudres microcristallines présente un grave inconvénient : le fractionnement des particules ne peut être arrêté et continue à se poursuivre jusqu'à sa destruction. Si la synthèse de nanoparticules de taille contrôlée est ciblée, il faut être en mesure d'arrêter ce fractionnement.

Du fait que ces polymères de coordination sont insolubles dans l'éthanol, qui lui est miscible avec le glycérol, nous l'avons utilisé pour diluer les nanoparticules présentes en solution. Par conséquent, nous avons préparé une solution colloïdale de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) à laquelle nous avons ajouté un volume équivalent d'éthanol.

La luminescence des ions  $\text{Tb}^{3+}$  sous excitation de longueur d'onde 312 nm a été suivie en fonction du temps (Figure 6.12). Cette dilution a empêché la substitution par des molécules de glycérol des molécules d'eau de coordination de notre polymère et ainsi a bloqué la diminution de la taille des NPs de polymère de coordination.



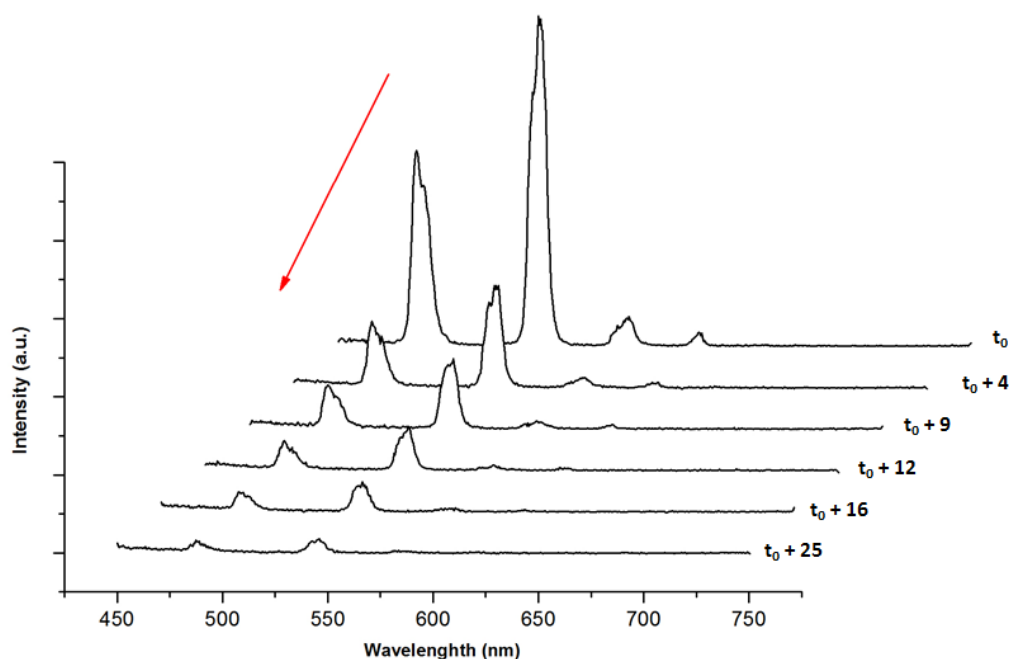
**Figure 6.12 :** Spectre de luminescence en fonction du temps du mélange 50/50 de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  / éthanol sous une longueur d'onde d'excitation de 312 nm. En insert, les intensités intégrées de la transition  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  (545 nm) en fonction du temps.

Cette figure montre clairement que l'addition d'éthanol arrête le fractionnement des nanoparticules et nous permet, pendant une longue durée, d'obtenir des solutions stables avec une taille contrôlée des nanoparticules.

### 6.3.3. Evolution de la luminescence des colloïdes @GLY avec une dilution $1/2$ dans l'eau en fonction du temps

Nous voulions reprendre la même démarche faite avec l'éthanol, mais en faisant cette fois la dilution dans l'eau. Par conséquent, nous avons préparé une solution colloïdale de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) ensuite nous avons ajouté un volume équivalent d'eau.

Le glycérol dans ce cas est miscible à l'eau par contre notre polymère de coordination à base de terres rares est parfaitement insoluble dans l'eau.



**Figure 6.13 :** Spectre de luminescence en fonction du temps du mélange 50/50 de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  / eau sous une longueur d'onde d'excitation de 312 nm.

La Figure 6.13 montre clairement une diminution de l'intensité d'émission jusqu'à devenir quasiment nulle au bout de  $t_0 + 25$  jours. Une précipitation du polymère de coordination a été observée quelques jours après la dilution à l'eau. Ceci est dû à une agrégation des nanoparticules conduisant ainsi à la précipitation de ces derniers.

Ces résultats nous ont permis de choisir l'éthanol comme co-solvant ; ce dernier va nous permettre de contrôler la taille des NPs présentes dans nos solutions sans casser le système. Le facteur de dilution idéal était de  $\frac{1}{2}$ . Pour un facteur plus petit, nous ne pouvons pas faire ce contrôle de taille et pour une valeur plus grande nous allons casser notre système et finir par précipiter notre polymère comme ce qui a été observé suite à la dilution dans l'eau.

## 6.4. Caractère général de notre voie de synthèse

Cette nouvelle voie de synthèse non toxique des NPs de polymère de coordination à base de terres rares permet d'obtenir des solutions avec une luminescence accordable et un contrôle de la taille des particules sans la nécessité de manipuler des poudres nanométriques qui peuvent être dangereuse pour la santé.

Cette découverte peut être très intéressante surtout si elle est transposable à d'autres solvants et/ou à différents polymères de coordination.

### 6.4.1. Changement du solvant

Le critère le plus important de la réussite de notre synthèse de NPs de polymères de coordination à base de terre par le procédé de synthèse top-down est notre choix du solvant glycérol.

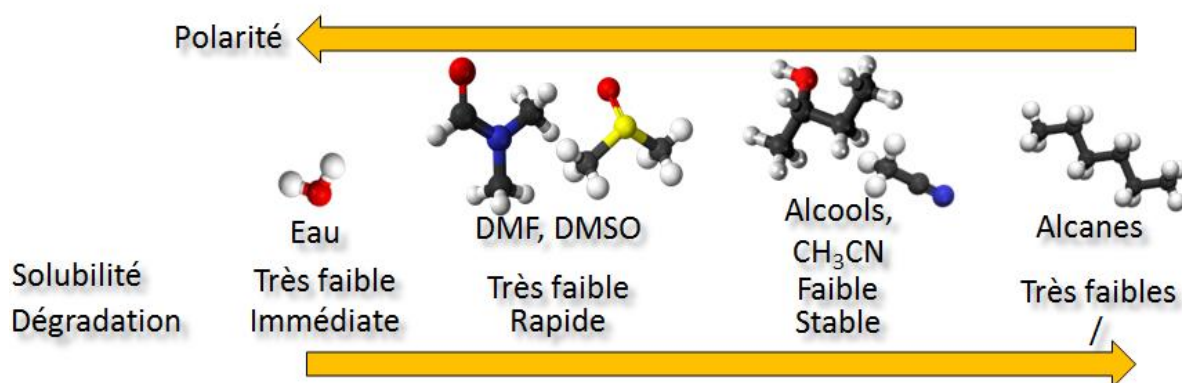


Figure 6.14 : Différences de polarité, solubilité et dégradation de différentes familles de solvants.

Ce choix de la famille de solvants à utiliser est très délicat : les alcools sont peu polaires, et les polymères de coordination sont stables dans les alcools, par contre on a des dégradations immédiates et trop rapides dans des solvants tels que l'eau, le DMF, le DMSO... Ajoutons à ceci, le problème le plus difficile est que ces polymères sont quasiment insolubles dans les solvants.

Nous avons décidé d'entreprendre une étude de solubilité avec des solvants comportant plusieurs fonctions alcools. Comme notre choix est très limité concernant les familles de solvant susceptibles d'être utilisées, nous avons remplacé le glycérol par de l'éthylène glycol. L'avantage de l'éthylène glycol est qu'il est moins visqueux que le glycérol ce qui rend plus facile sa manipulation, de plus il est miscible à l'éthanol.

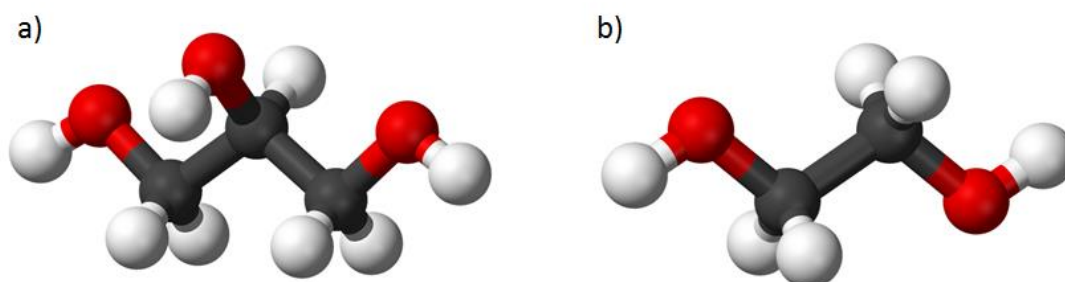


Figure 6.15 : a) Structure du glycérol, b) structure de l'éthylène glycol.

Il faut noter aussi que comme déjà mentionné dans le chapitre 5, nous trouvons dans la littérature des complexes de lanthanides à base d'éthylène glycol même à l'état solide.

Une solution de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{EG}$  a été préparée. Nous remarquons qu'elle devient parfaitement limpide après 2 jours d'agitation ( $t_0 = 2$ ) et il est possible de préparer des solutions légèrement plus concentrées que celles préparées dans le glycérol ( $\sim 0,075 \text{ g L}^{-1}$ ).

Cette diminution du  $t_0$  observée dans l'éthylène glycol peut être due à la présence d'une fonction alcool en moins par rapport au glycérol ce qui lui confère une plus grande labilité rendant ainsi cette nanométrisation plus rapide.

L'intensité du pic d'excitation centré à 312 nm diminue en fonction du temps comme montré dans la Figure 6.16.

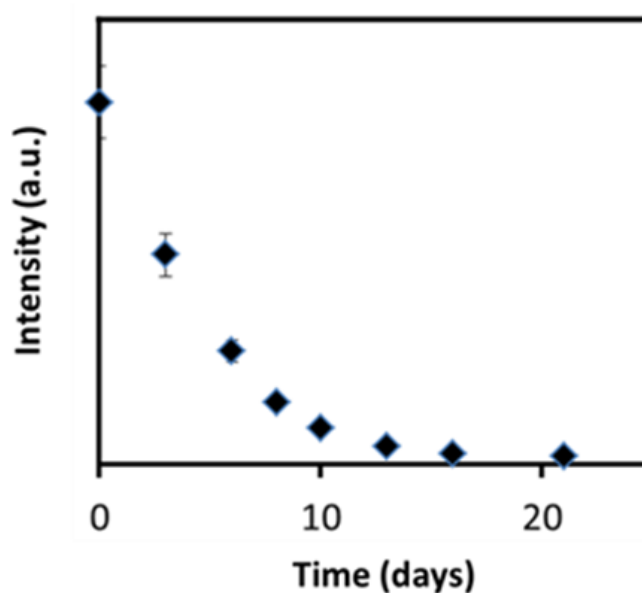
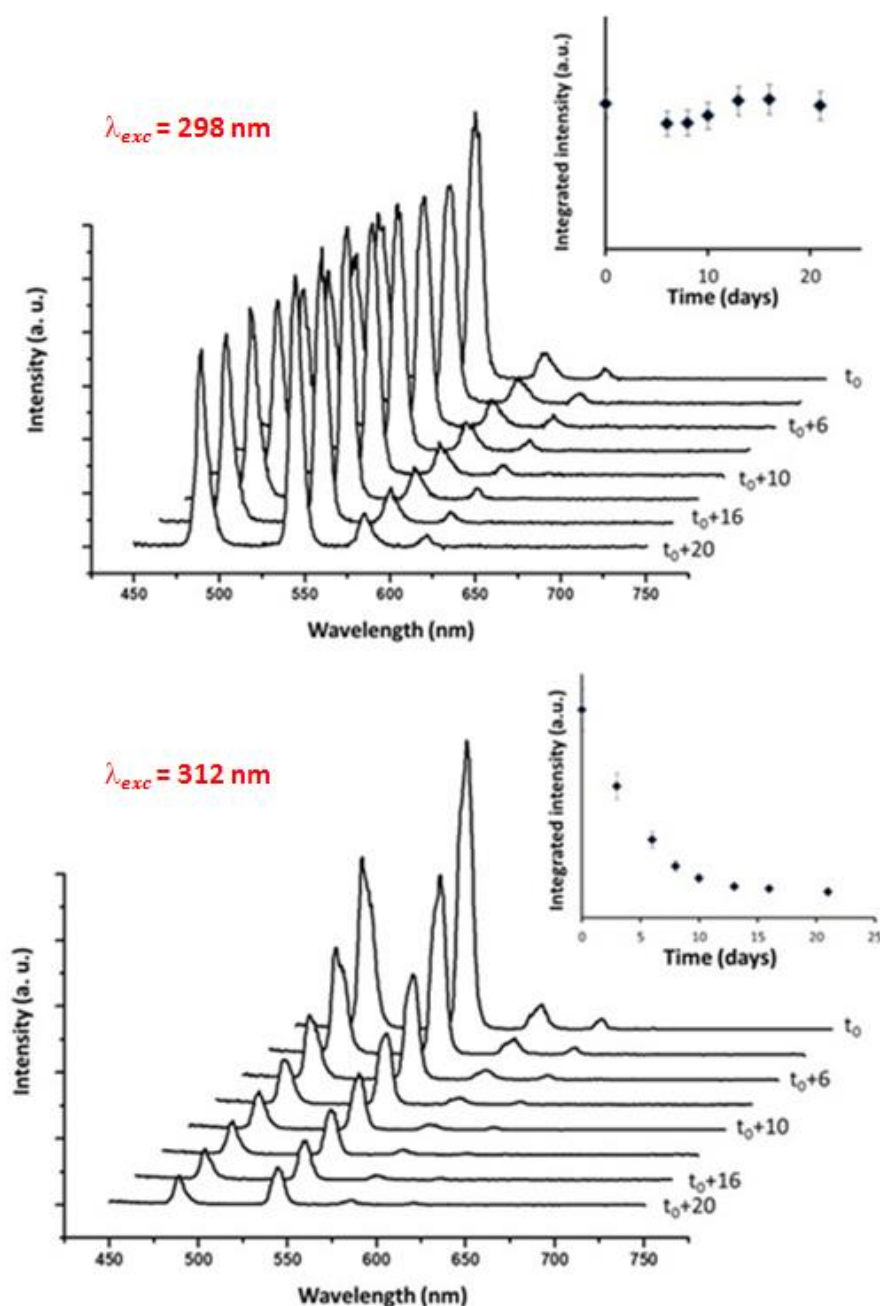


Figure 6.16 : Intensité du pic d'excitation centré à 312 nm en fonction du temps.

De même qu'avec le glycérol, nous observons une diminution de l'intensité d'émission en fonction du temps sous excitation à 312 nm. En revanche, cette intensité d'émission demeure stable sous excitation à 298 nm (Figure 6.17).



**Figure 6.17 :** Spectres d'émission en fonction du temps du  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{EG}$  avec une longueur d'onde d'excitation de 298 nm (en haut) et 312 nm (en bas). En insert, les intensités intégrées de la transition  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  (545 nm) en fonction du temps.

Nous observons que les spectres d'excitation et d'émission présentent exactement les mêmes caractéristiques que celles observées dans le glycérol ; le même comportement a été observé. La seule différence réside dans la cinétique de cette réaction.

### 6.4.2. Evolution de la luminescence des colloïdes @EG avec une dilution $\frac{1}{2}$ dans l'éthanol en fonction du temps

Afin de pouvoir généraliser notre idée que le fait d'ajouter un co-solvant, particulièrement l'éthanol, nous permet d'arrêter le fractionnement du polymère de coordination à base de terres rares, nous avons réalisé la même manipulation qu'avec le glycérol : nous avons préparé une solution colloïdale de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{EG}$  ( $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) à laquelle nous avons ajouté un volume équivalent d'éthanol.

La Figure 6.18 montre que l'addition d'éthanol arrête le fractionnement des nanoparticules et nous permet, pendant une longue durée, d'obtenir des solutions stables avec une taille contrôlée des nanoparticules.

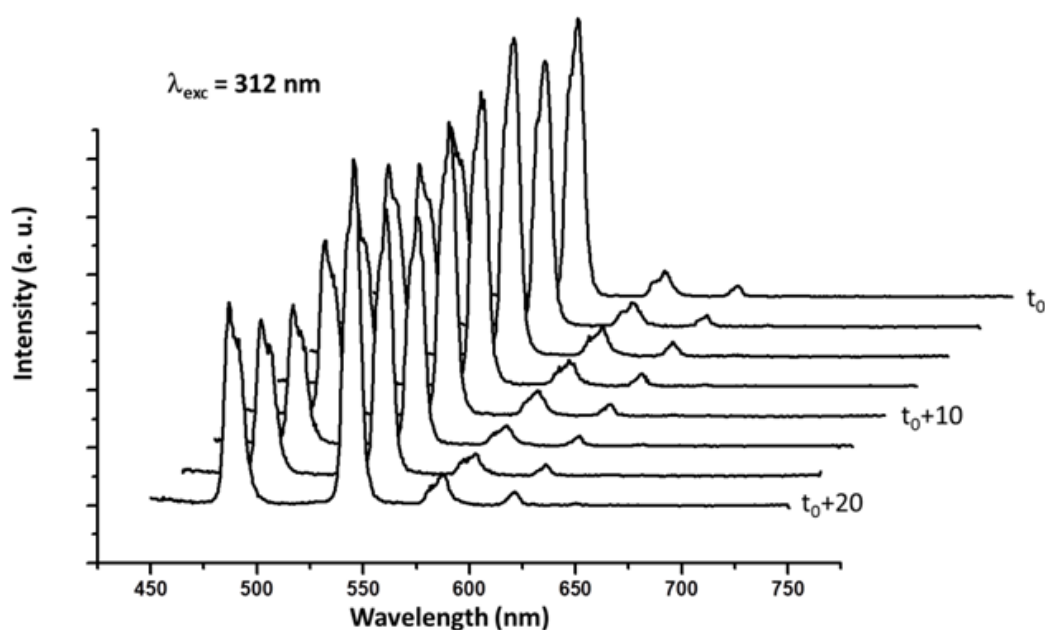


Figure 6.18 : Spectre d'émission en fonction du temps de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{EG}$  sous excitation à 312 nm.

L'utilisation de l'éthanol est indispensable car dans de tels systèmes, nous avons intérêt de contrôler la taille des NPs, car le fait de redescendre à l'échelle moléculaire fait perdre aux solutions leurs propriétés de luminescence, l'effet antenne n'est plus efficace.

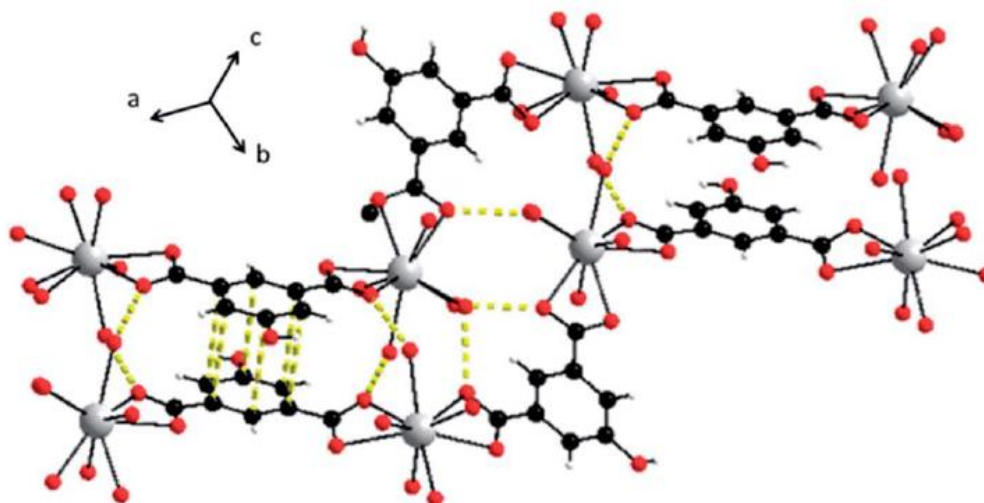
### 6.4.3. Changement du polymère de coordination

Afin de vérifier le caractère général de ce processus, nous avons décidé d'étudier une autre série de polymères de coordination à base de lanthanide. Comme la famille de polymères de coordination avec la formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  présente une structure cristalline compacte 3D, nous avons choisi une famille de composés dont la structure cristalline est 1D.



Les composés qui appartiennent à cette série répondent à la formule chimique générale  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  où  $\text{hip}^{2-}$  désigne le 5-hydroxy-benzène-1,3-dicarboxylate (hydroxy-isophthalate) avec  $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}$ .

Pour rappel, cette structure cristalline peut être décrite comme la juxtaposition de motifs moléculaires en double chaîne. L'électroneutralité de ce polymère de coordination est assurée par des ligands non coordonnés qui se trouvent dans l'espace intermoléculaire. Ceci a été décrit en détail dans la partie 2, chapitre 5.



**Figure 6.19** : Projection montrant la structure de la juxtaposition du motif moléculaire en double chaîne de  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ . Les liaisons hydrogènes ainsi que les interactions  $\pi$ -stacking sont symbolisées par des lignes discontinues.

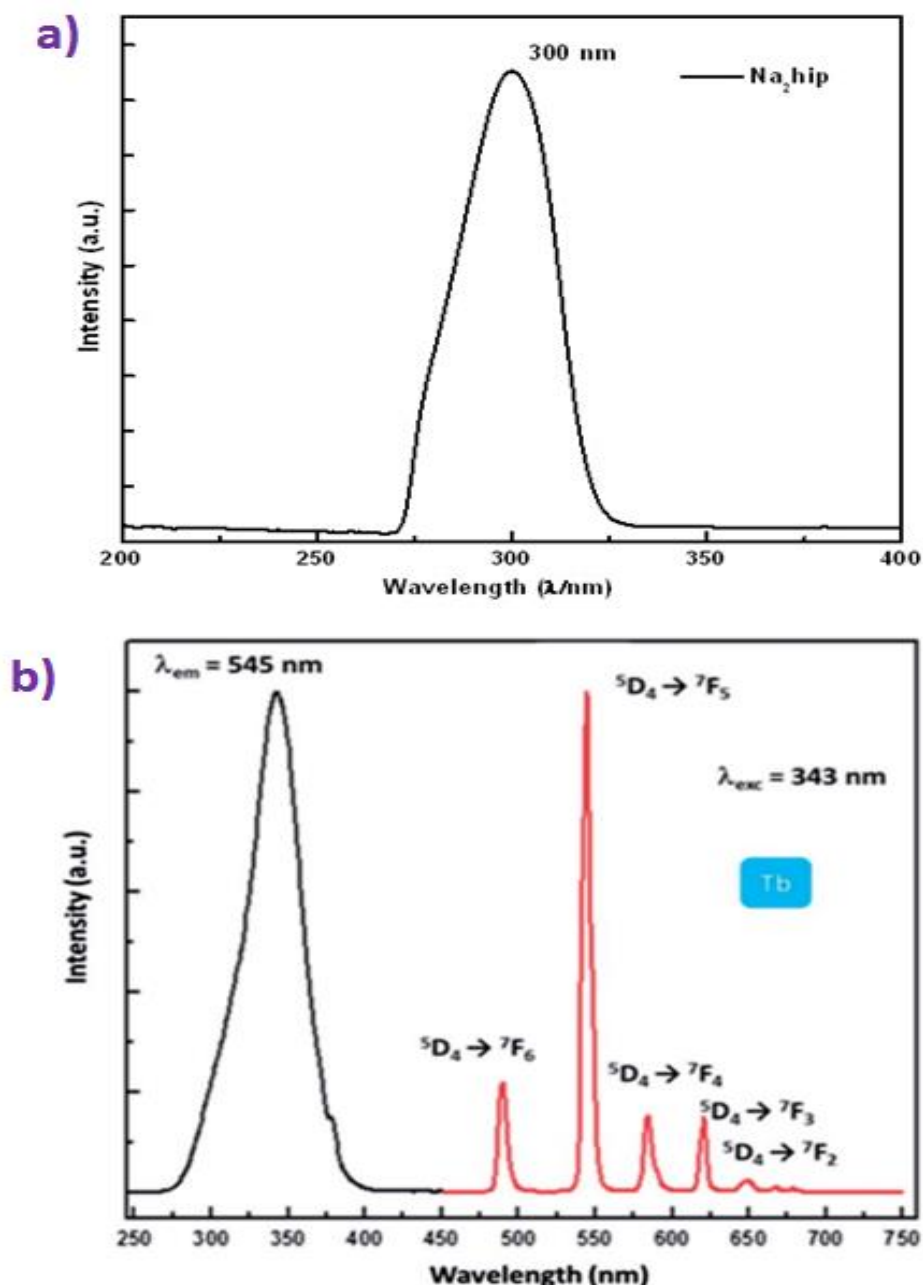
Dans une telle structure (Figure 6.19) nous nous attendons à une cinétique beaucoup plus rapide vu la présence abondante de liaisons hydrogènes d'une part et d'autre part la présence d'un grand nombre de molécules d'eau coordonnées à la structure ce qui facilite leur substitution par les groupements alcools de nos polyols.

Les propriétés de luminescence du composé à l'état solide ont déjà été rapportées<sup>8</sup>.

Les solutions de  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  ont été préparées selon le procédé général de synthèse décrit précédemment. Comme prévu, la nanométrisation est beaucoup plus rapide pour ce composé:  $t_0 = \sim 3$  h. Il faut noter aussi que de plus grandes concentrations peuvent être obtenues ( $\sim 0,15$  g  $\text{L}^{-1}$ ).

A l'état solide, le spectre d'excitation de  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  ( $\lambda_{\text{em}} = 545$  nm) présente un maximum à 343 nm<sup>8</sup> (Figure 6.20) qui disparaît pour  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  après seulement quelques heures. Son maximum est centré à 303 nm, ce qui correspond à nouveau au maximum de l'absorption du ligand "libre".

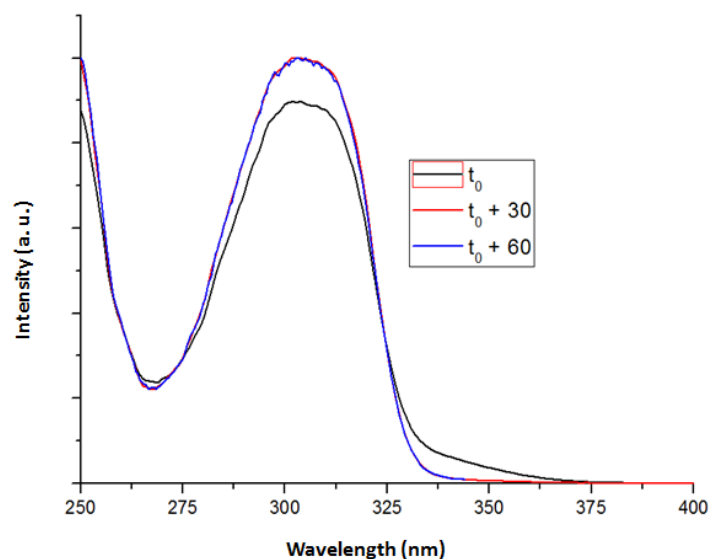




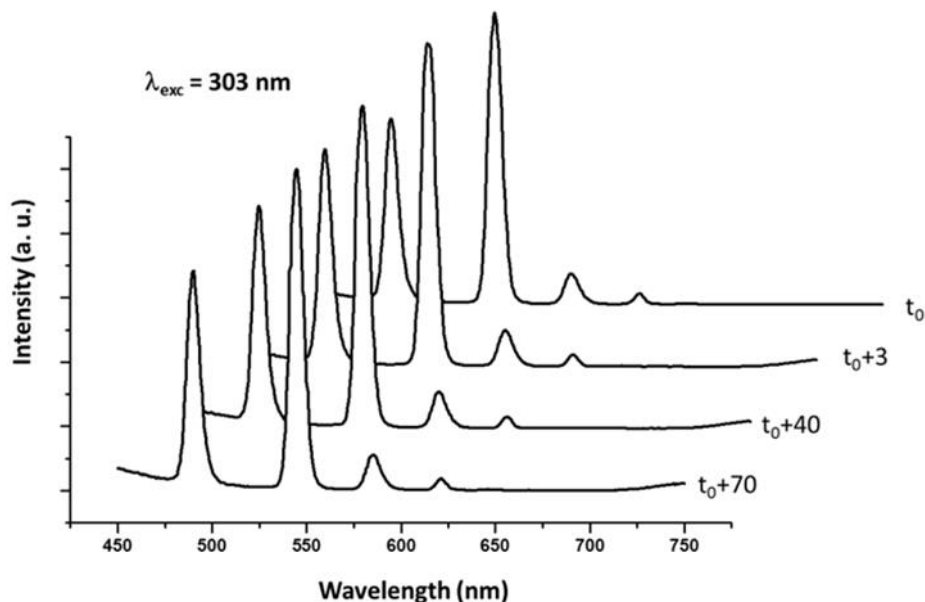
**Figure 6.20 :** a) Spectre d'absorption du sel du ligand  $\text{Na}_2\text{hip}$  en solution. b) Spectre d'excitation et d'émission du composé  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{hip})_4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  à l'état solide.

Néanmoins, l'intensité du pic d'excitation centré à 303 nm du composé  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{hip})_4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  diminue peu en fonction du temps comme montré dans la Figure 6.21.

De plus, sous une longueur d'onde d'excitation de 303 nm,  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{hip})_4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  @GLY présente une luminescence verte assez intense pour plus de deux mois (Figure 6.22).



**Figure 6.21 :** Spectre d'excitation du  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  en fonction du temps pour  $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$ .



**Figure 6.22 :** Spectres d'émission en fonction du temps de  $[\text{Tb}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10},(\text{hip}),4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$ ).

L'importance de ce résultat est de généraliser notre voie de synthèse top-down à d'autres familles de polymères de coordination à base de terre rare. Nous nous attendons à ce qu'une famille de structure cristalline 1D soit beaucoup plus facile à nanométrer qu'une famille 3D, car il y a une seule liaison dans l'espace à casser et l'espace intermoléculaire est plus grand ce qui rend plus facile la substitution...

## 6.5. Conclusions du chapitre

Après avoir décrit en détail dans le chapitre précédent une nouvelle voie de synthèse des nano-polymères de coordination à base de terres rares  $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @ \text{GLY}$ , ce chapitre a été consacré à la caractérisation de nos colloïdes obtenus.

Le défi majeur dans le choix d'un polymère de coordination ayant le téréphtalate comme ligands est qu'il n'est pas poreux et de structure 3D ce qui rend trop compliquée sa nanométrisation.

L'évolution des propriétés structurales des nano-polymères de coordination @GLY a été réalisée grâce à des mesures de DLS et de microscopie électronique à transmission. De même, un suivi de l'évolution des propriétés optiques en fonction du temps a été étudié. Nous avons démontré la possibilité d'estimer la taille des NPs présentes en solution d'après l'intensité de luminescence obtenue.

Cette nouvelle voie de synthèse qui répond aux principes de la chimie verte a été généralisée par l'utilisation d'un autre solvant, l'éthylène glycol, et une autre famille de polymères de coordination  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}, (\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .

L'éthylène glycol a rendu plus rapide la cinétique de la nanométrisation car il possède deux fonctions hydroxyle ce qui le rend ainsi plus labile. De même, nous avons montré que la dissolution du polymère de coordination le  $[\text{Ln}_2(\text{hip})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}, (\text{hip}), 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  est beaucoup plus rapide car sa structure cristalline est 1D.

Les différentes manipulations nous ont permis d'émettre l'hypothèse de la possibilité de substitution des molécules d'eau de coordination du polymère de coordination ou de formation de liaisons hydrogènes permettant cette nanométrisation.

Un contrôle de la taille des NPs de polymères de coordination à base de terres rares ainsi que de leurs intensités de luminescence peut être obtenu en présence d'un co-solvant, l'éthanol. L'addition de ce dernier arrête le fractionnement des nanoparticules et permet d'obtenir des solutions stables pendant une longue durée.

## Références

1. G. Bernardinelli, C. Piguet and A. F. Williams, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1992, **31**, 1622-1624.
2. X.-Y. Chen, X. Yang and B. J. Holliday, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 2583-2585.
3. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J.-C. Buenzli, F. Gummy, L. Catala, T. Mallah, N. Audebrand, Y. Gerault, K. Bernot and G. Calvez, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 3700-3708.
4. N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 2837-2843.
5. S. I. Weissman, *Journal of Chemical Physics*, 1942, **10**, 214-217.
6. T. V. Gavrilovic, D. J. Jovanovic, V. Lojpur and M. D. Dramicanin, *Scientific Reports*, 2014, **4**, 1-9.
7. G. Liu, X.-B. Chen, K. A. Gschneider, J. C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky and B. V. Elsevier, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Eds. , 2007, **37**, 99-169.
8. X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, G. Calvez, L. Le Polles, K. Bernot and O. Guillou, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**, 5510-5525.

## Conclusion générale et perspectives

Nous avons démontré dans la première partie de ce manuscrit, la possibilité de synthétiser des nanoparticules de silice multifonctionnelles. Ces travaux ont donné lieu à la synthèse d'un grand nombre de nanomatériaux et de nanoparticules de natures différentes. Sur la Figure C.1 sont illustrées certaines nanoparticules élaborées. Le sujet principal de nos recherches a porté sur les NPs de silice multifonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition en tant que luminophores, à base de MNCs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour leurs propriétés magnétiques et à base de NCs d'or pour leurs propriétés plasmoniques. Leur caractérisation a fait appel à un très large panel de techniques expérimentales, avec en premier lieu des techniques de microscopie telles que le MET et le HAADF-STEM, et de spectroscopie telles que la photoluminescence, l'absorption UV-visible, mais également la fluorescence résolue en temps.

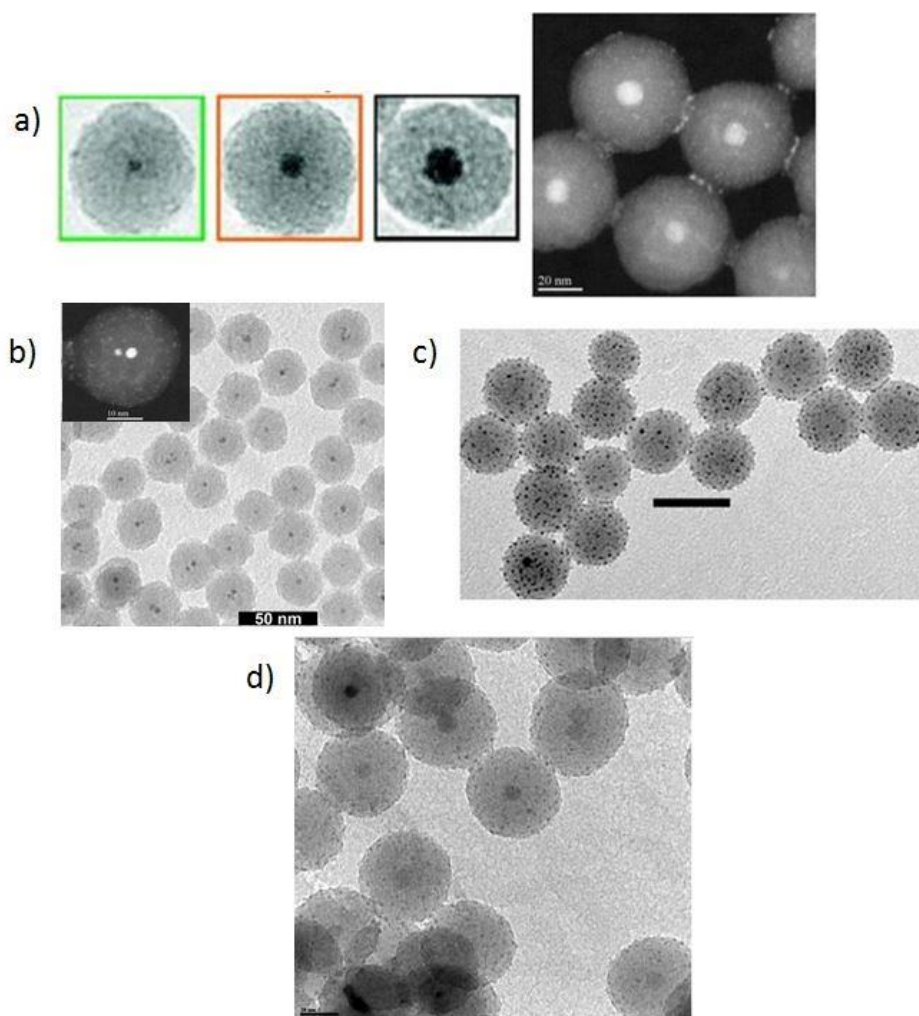


Figure C.1 : Galerie des NPs multifonctionnelles synthétisées au cours de cette thèse avec : a) Image MET des MLPs [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>-γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]@SiO<sub>2</sub> avec une taille des cœurs magnétiques de 6, 10,5 et 15 nm et HAADF-STEM avec un cœur magnétique de 10,5 nm. b) Image MET et HAADF-STEM des NPs [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>-Au]@SiO<sub>2</sub>. c) Image MET des NPs de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>@Au. d) Images MET des hybrides [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>-γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]@SiO<sub>2</sub>@Au.

Toutes les NPs fonctionnelles @SiO<sub>2</sub> ont été synthétisées *via* le procédé par microémulsion. Les nanoparticules de silice superparamagnétiques et luminescentes [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>-γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]@SiO<sub>2</sub> sont bien sphériques avec une bonne monodispersité et un diamètre moyen inférieur à 55 nm. Nos études se sont focalisées sur l'évolution de la luminescence des clusters en fonction des tailles de cœur magnétique (6, 10,5 ou 15 nm). De plus, nous avons réussi à synthétiser des billes de silice luminescentes et plasmoniques [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>-Au]@SiO<sub>2</sub> et Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>@Au par réduction chimique avec du NaBH<sub>4</sub> ou réduction photochimique par excitation UV. Finalement, ces NPs @SiO<sub>2</sub> nous ont permis de synthétiser des NPs multifonctionnelles magnétiques, luminescentes et plasmoniques [Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>-γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]@SiO<sub>2</sub>@Au. Ces nanoparticules présentent un grand intérêt dans le domaine de la nanobiotechnologie et la nanomédecine. Nous pouvons citer la bioimagerie, l'IRM et les techniques thérapeutiques.

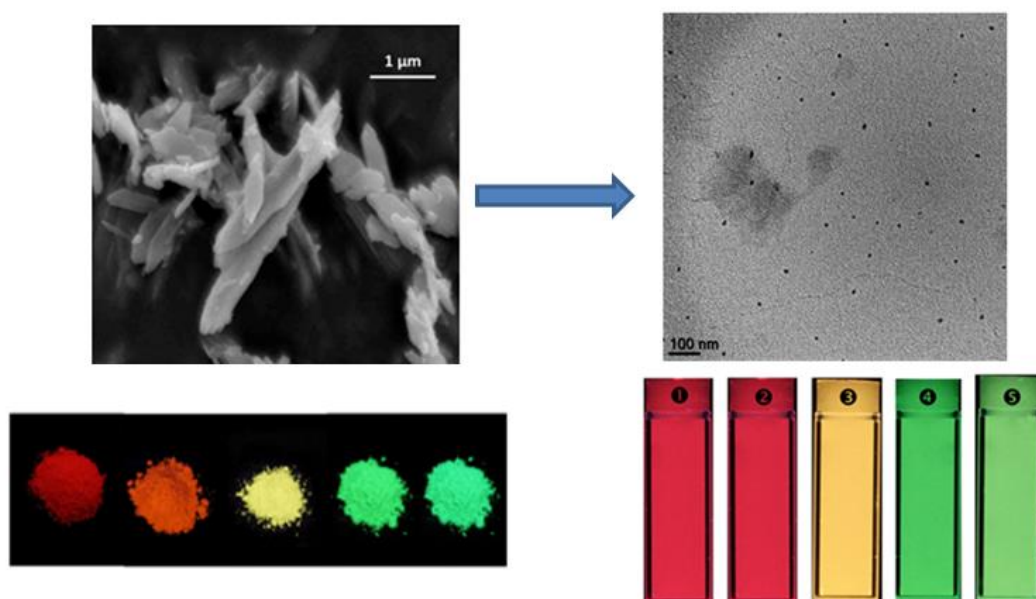
Des études sur la toxicité des NPs fonctionnelles @SiO<sub>2</sub> contenant les clusters d'éléments de transition Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> avec et sans nanocristaux d'or en comparaison avec des billes de silice ont montré que la synthèse de silice contenant des clusters d'éléments de transition aide à produire des NPs de silice presque non-toxiques avec une biocompatibilité améliorée et que ceci dépend des concentrations et de la lignée cellulaire utilisée.

Ajoutons à ceci qu'une étude visuelle par microscopie de fluorescence en temps retardé sur les NPs de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>I<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>@SiO<sub>2</sub> internalisées à des cellules cancéreuses de SKmel-28 a été menée dans ces travaux de thèse. Nous avons réussi à les incuber pendant 1 h mais pour des durées plus longues, une augmentation de la mortalité des cellules a été observée.

Tous ses travaux ont été menés dans le cadre du projet ANR Blanc SIMI8 CLUSTOP, en collaboration avec l'équipe de Michel Mortier à l'IRCP, l'entreprise CHROMALYS et les biologistes de l'équipe CSM.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons réussi à développer une nouvelle voie de synthèse des nano-polymères de coordination à base de terres rares répondant aux principes de la chimie verte. La nanométrisation de ces derniers est possible grâce à l'utilisation des polyols. De plus, il est possible en rajoutant un co-solvant de choisir la taille que nous voulons utiliser selon l'application envisagée qui peut aller de 300 nm jusqu'au 5 nm environ. Ce qui peut être également intéressant est de pouvoir estimer la taille des NPs en solution en fonction de l'intensité lumineuse. La famille de polymère de coordination choisie était le [Ln<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O]<sub>∞</sub> de structure cristalline en 3D. La luminescence provient de l'effet antenne entre le ligand et la terre rare. De même, la luminescence des polymères de coordination hétéronucléaires [Ln<sub>2-2x</sub>Ln'<sub>2x</sub>(bdc)<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O]<sub>∞</sub> à base de Tb et d'Eu a été abordée durant nos travaux.

La Figure C.2 montre la nanométrisation des polymères de coordination à base de terres rares. Nous avons réussi à passer de cristallites dont la taille est de l'ordre de 1,5 μm à des NPs de 20 nm environ. La luminescence intense des poudres micrométriques a été retrouvée dans les colloïdes synthétisés avec le procédé « top-down » que nous avons développé.

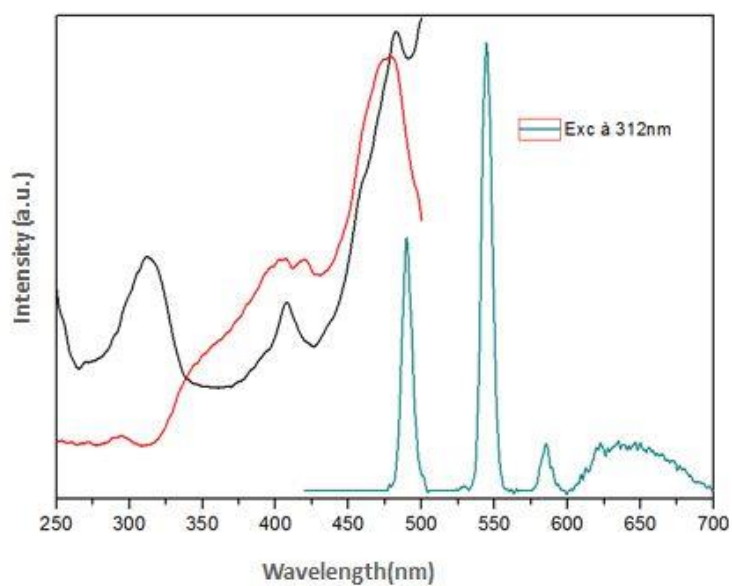


**Figure C.2 :** Evolution de la taille et de la luminescence des polymères de coordination à base de terres rares homo et hétéronucléaires après nanométrisation dans les polyols.

La composante INSA de l'équipe CSM a découvert différents luminophores utilisables sous excitation UV comme marqueurs anti-contrefaçon. Cette nouvelle voie que nous avons développée va ouvrir la possibilité de marquage des liquides.

La prochaine étape sera de mélanger les colloïdes de polymères de coordination à base de terre avec les clusters d'éléments de transition dans le but d'avoir une synergie de leurs propriétés optiques. Des tests ont été réalisés en partant d'un colloïde de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3, 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  auquel nous avons ajouté un clusters d'éléments de transition, le  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$ . Nous avons remarqué qu'en excitant à 312 nm, longueur d'onde typique d'excitation des polymères de coordination à base de terres rares, nous observons les luminescences du terbium et du cluster ce qui témoigne de transferts d'énergie du ligand vers le Tb et le cluster. Le mécanisme de ces transferts est encore mal compris. L'intérêt d'un tel système serait de couvrir une large gamme de longueur d'onde d'émission allant du vert au proche infrarouge.

La Figure C.3 représente les premiers résultats obtenus. La courbe d'excitation rouge représente le cluster seul en solution et la courbe d'excitation noire représente le mélange décrit ci-dessus ; il existe deux maxima à 312 nm et 410 nm typiques du polymère de coordination à base du terbium et des clusters d'éléments de transition respectivement. La couleur de la solution obtenue est orange sous irradiation UV et nous retrouvons les pics caractéristiques bien fins et étroits caractéristiques de la terre rare et une large bande d'émission du cluster.



**Figure C.3 :** Spectre d'excitation et d'émission de la solution colloïdale de  $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty @\text{GLY} + \text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$  (courbe noire et verte respectivement) et spectre d'excitation du  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$  en solution (courbe rouge) pour comparaison.

Ces résultats ouvrent la voie à l'association de nano-polymères de coordination à des clusters d'éléments de transition et à l'obtention de nouveaux nanomatériaux présentant des propriétés optiques uniques.



# **Annexes**



## **Annexe 1 : Techniques expérimentales**

### **A.1. Techniques de microscopie**

#### **A.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les mesures MEB ont été réalisées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) avec un JEOL JSM 6301F et une tension d'accélération de 7 kV. Les nanoparticules sont déposées sur un plot en aluminium et métallisées avec une fine couche d'un alliage or/palladium.

Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. L'interaction de ce faisceau d'électrons avec la matière engendre l'émission de différents types d'électrons, porteurs de différentes informations. En imagerie par MEB, les principaux électrons détectés sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont émis lorsqu'un électron primaire du faisceau incident rentre en collision avec un électron de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont très peu énergétiques ( $\sim 50$  eV) et sont par conséquent émis par les couches superficielles de l'échantillon ( $< 10$  nm). La production des électrons secondaires est par conséquent très sensible à la surface et leur détection donne une image de l'échantillon par contraste de topologie. Les électrons rétrodiffusés quant à eux résultent d'une interaction quasi élastique entre les électrons primaires du faisceau incident et le noyau d'un atome de l'échantillon. Leur énergie est donc très proche de celle des électrons bombardés et est beaucoup plus élevée que celle des électrons secondaires.

Les électrons rétrodiffusés sont émis à une plus grande profondeur de l'échantillon d'où une diminution de la résolution dans ce mode de détection. De plus, les électrons rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, plus l'atome est lourd et plus il réémettra d'électrons rétrodiffusés. La détection des électrons rétrodiffusés génère par conséquent une image de l'échantillon par contraste de phase, ou contraste chimique.

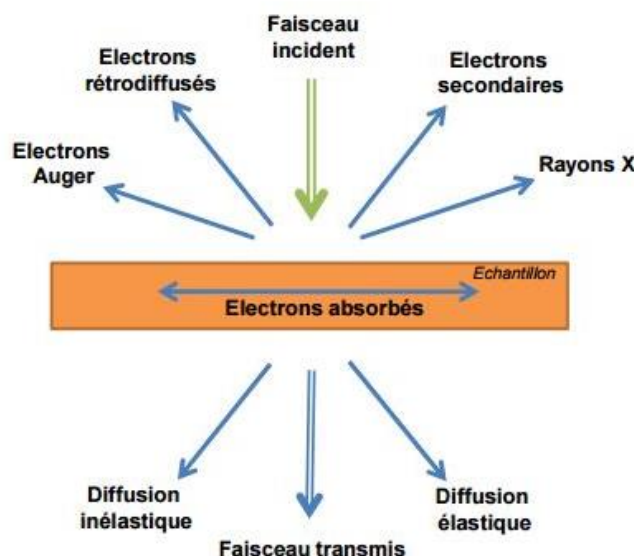
L'échantillon, qui doit être conducteur d'électrons, est introduit dans une chambre sous vide. Un faisceau d'électron est généré par une pointe métallique (dans le cas d'un MEB à effet de champ). Ce faisceau d'électrons est focalisé et déplacé sur la surface à imager à l'aide de lentilles magnétiques et de bobines de balayages. Les électrons émis sont alors collectés par un détecteur adapté à chaque type d'électrons (secondaires ou rétrodiffusés).

#### **A.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

Durant la thèse, deux microscopes électroniques à transmission ont été utilisés pour la réalisation des images. Le premier est un JEOL JEM-1400 à 120 kV équipé d'une caméra CDD Gatan localisé à la plateforme de microscopie électronique de l'Université de Rennes 1 sous la direction de Mme Agnès Burel. Le deuxième est un JEOL 2100 LaB<sub>6</sub> (200 kV)

localisé au sein de l'équipe CSM de l'institut des sciences chimiques de Rennes ; les mesures ont été réalisées sous la supervision de Dr. Vincent Dorcet.

Dans un MET, le faisceau d'électrons n'est pas focalisé contrairement au MEB, les électrons arrivent parallèlement et simultanément sur toute la zone de l'échantillon à observer. En fonction des éléments qui constituent l'échantillon, les électrons traversent ou sont absorbés par l'échantillon. Les électrons qui sont transmis sont détectés et donnent une image par contraste de phase.



**Figure A.3 :** Schéma illustrant les différents types de rayonnements produits lors de l'interaction rayonnement-matière

### A.1.3. Microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre et détection annulaire des électrons diffusés aux grands angles (HAADF-STEM)

Dans les techniques telles que le MET et STEM, les électrons détectés sont ceux qui traversent l'échantillon en ligne droite sans être perturbés. Cependant, il existe une fraction d'électrons qui sont diffusés aux grands angles par interaction quasi élastique avec les atomes de l'échantillon, tout comme les électrons rétrodiffusés dans un MEB. La technique HAADF-STEM est par conséquent similaire à celle du STEM, sauf que dans ce cas ce sont les électrons diffusés aux grands angles qui sont détectés par un détecteur annulaire (figure A.2). Avec cette technique les images obtenues sont dites « en champ sombre » car l'absence de matière signifie qu'il n'y a pas d'électrons diffusés, et les zones vides apparaissent sombres. A l'inverse, pour les techniques MET et STEM les images obtenues sont dites « en champ clair », il y a plus d'électrons transmis et détectés dans les zones où il n'y pas de matière qui apparaissent par conséquent plus claires. De plus, la technique HAADF-STEM produit des images dites en contraste de Z. En effet, plus le numéro atomique (Z) des atomes constituant l'échantillon est élevé, plus l'atome diffuse les électrons incidents, et plus il apparaîtra brillant.

Les échantillons pour les observations au MET ou HAADF-STEM étaient préparés de la même façon. Typiquement, une goutte de l'échantillon est diluée à l'éthanol et déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone de 6 nm d'épaisseur puis séchée à l'air libre.

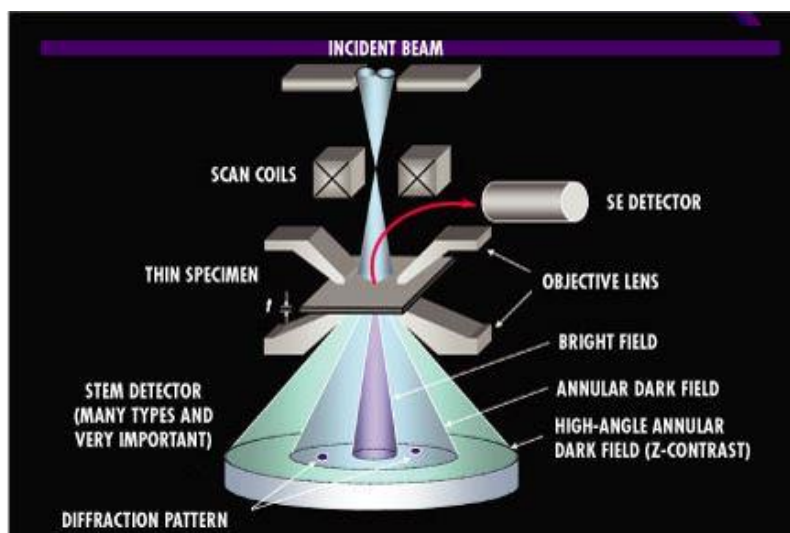


Figure A.4 : Illustration du bright-field, annular dark-field, et high-angle annular dark-field d'un STEM.

## A.2. Techniques de spectroscopies

### A.2.1. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour étudier les propriétés de luminescence des matériaux élaborés au cours de cette thèse. Cette technique consiste à irradier l'échantillon avec une source de photons puis à détecter les photons émis par l'échantillon. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre LS-55. La source est une lampe de xénon de puissance 450 W et la gamme d'excitation est comprise entre 240 et 600 nm. Le détecteur est un photomultiplicateur dont la gamme de détection s'étend de 290 à 850 nm.

Pour les échantillons liquides la détection se fait à angle droit et pour les échantillons solides la détection se fait en face (figure A.3).

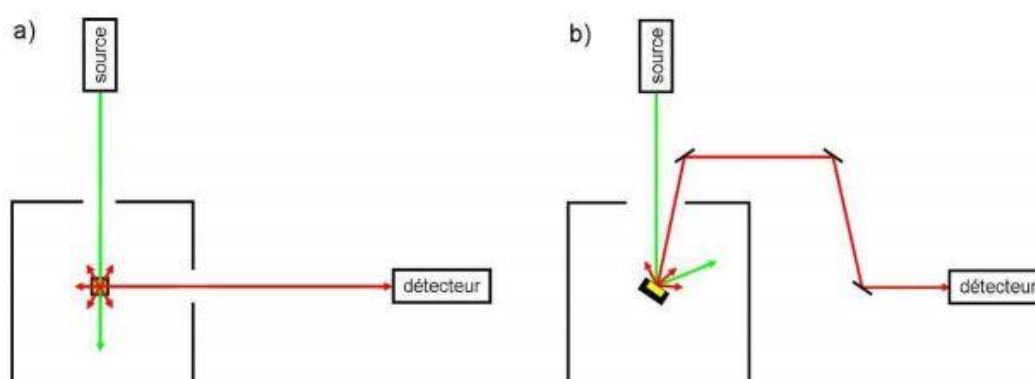


Figure A.5 : Illustration des modes de détections à angle droit pour les échantillons liquides (a) et de face pour les échantillons solides.

Dans notre appareillage, il existe des cut-off permettant ainsi de surmonter le problème de détection d'une partie de l'excitation et de sa seconde harmonique ( $\lambda_{\text{harmonique}} = 2 \times \lambda_{\text{excitation}}$ ). De plus, il y a la présence d'un détecteur de référence (une photodiode) qui reçoit une fraction de la lumière incidente et permet la normalisation du signal de fluorescence par rapport à l'intensité d'excitation reçue. Cette référence est très utile pour corriger les fluctuations de la lampe dans le temps et pour les acquisitions des spectres d'excitation. Pour l'analyse des déclins de luminescence, une lampe Xe pulsée a été utilisée.

### A.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption. Cette technique consiste à détecter l'intensité d'une irradiation transmise à travers un échantillon liquide. Cette mesure permet de déterminer la transmittance :  $T = I/I_0$ , avec  $I$  l'intensité transmise et  $I_0$  l'intensité du faisceau incident. La transmittance a donc une valeur comprise entre 0 et 1. On définit souvent la transmittance en pourcentage :  $\%T = 100 \times T$ . L'absorbance de l'échantillon est liée à la transmittance par la loi de Beer-Lambert :

$A = -\log I/I_0 = \varepsilon \times l \times C$  avec :  $\varepsilon$  = coefficient d'extinction ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

$l$  = distance traversée par le faisceau (cm)

$C$  = concentration de l'échantillon ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

L'absorbance est donc directement liée à la concentration de l'échantillon. En pratique, c'est l'absorption (%A) de l'échantillon qui est mesurée ( $\%A = 100 - \%T$ ), puis l'absorbance est calculée. Le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert se limite aux absorbances inférieures à 1, soit 90 % d'absorption.

L'appareil que nous avons utilisé était un Perkin-Elmer et la source est une lampe halogène.

La valeur de  $\%T = 100$  est déterminée avant chaque mesure en enregistrant le spectre du solvant utilisé qui est ensuite soustrait du spectre de l'échantillon.

### A.2.3. Colorimètre

La couleur se mesure avec un colorimètre. Les colorimètres en donnent une valeur absolue et/ou la différence de couleur entre un échantillon de référence et un échantillon à contrôler.

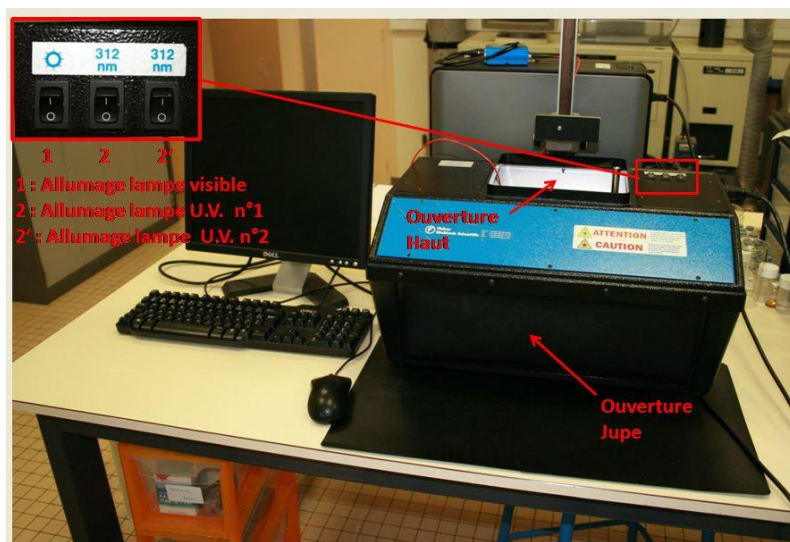


Figure 4.6 : Présentation de la chambre UV des mesures à 312 nm

Ils sont principalement utilisés en contrôle-qualité pour déterminer la conformité aux standards et vérifier les tolérances définies. Le principe de l'appareil est "simple". Il analyse, longueur d'onde par longueur d'onde l'énergie lumineuse réfléchie ou transmise par un échantillon qui est éclairé par une lampe UV (au xénon 120 watts à 312 nm).

Le triplet source, objet, et observateur se retrouve dans la mesure colorimétrique, l'instrument jouant à la fois les rôles de source et d'observateur. Une unité de traitement électronique remplace le « cerveau » de l'observateur. Un porte échantillon positionne l'objet et une géométrie de mesure appropriée déterminent comment l'échantillon est éclairé et observé par l'équipement de mesure.

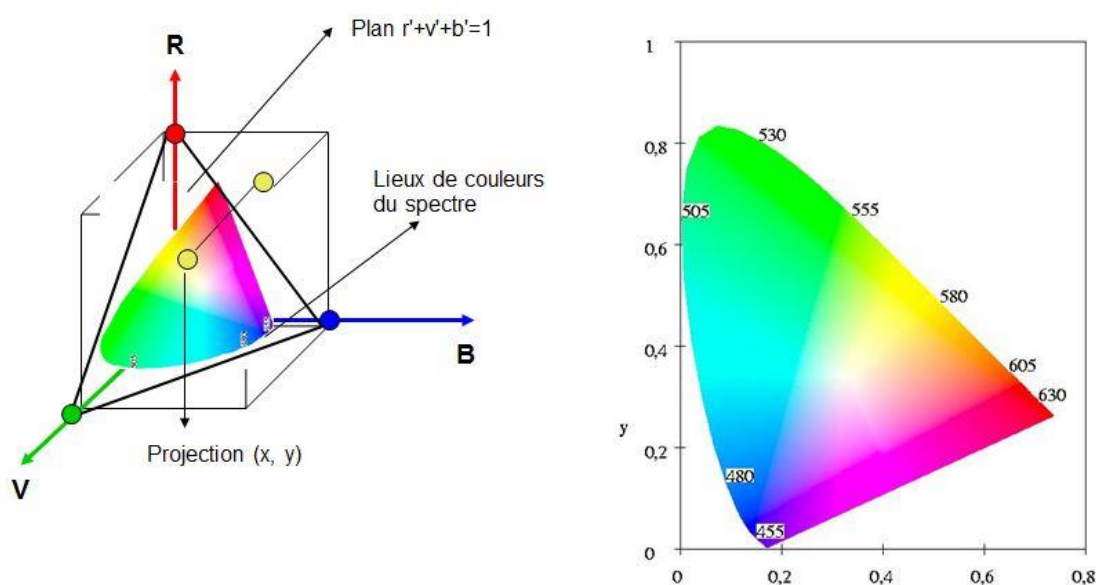
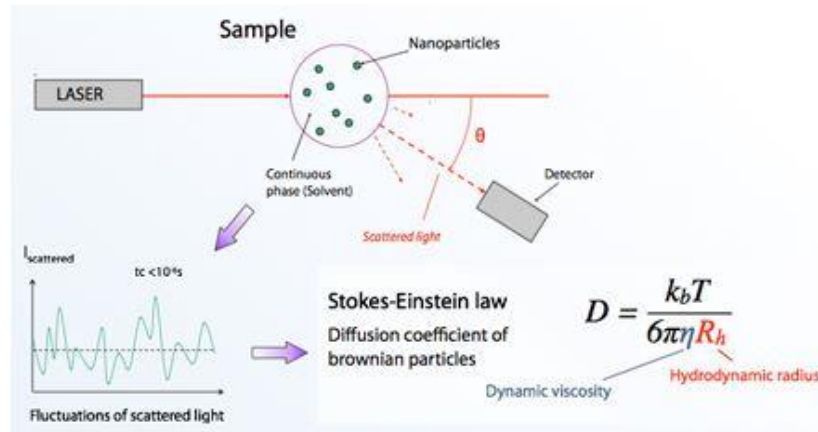


Figure A.7 : Le triangle des couleurs.

### A.2.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La DLS (pour Dynamic Light Scattering) est une technique d'analyse spectroscopique qui permet de mesurer la taille de particules dans une solution colloïdale. La technique consiste à irradier la solution colloïdale puis à détecter les photons diffusés à un angle précis.



**Figure A.8 :** Illustration du principe de fonctionnement de la DLS

L'intensité diffusée est directement corrélée au diamètre hydrodynamique des particules d'après la relation de Stokes Einstein :

$D_h = kT/3\pi\eta D_0$  avec :  $D_h$  = diamètre hydrodynamique

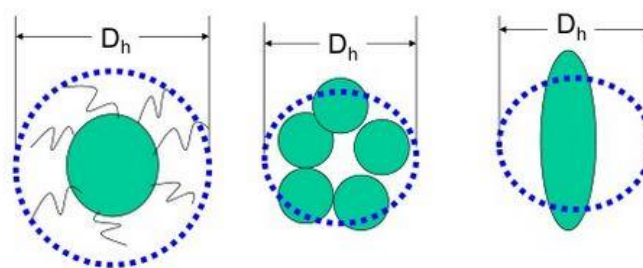
$D_0$  = coefficient de diffusion translationnel

$k$  = constante de Boltzmann

$T$  = température

$\eta$  = viscosité du milieu

Par conséquent, cette technique donne en réalité le diamètre hydrodynamique des particules qui est forcément supérieur au diamètre réel des particules car il englobe aussi la double-couche électrique. Le diamètre hydrodynamique d'une nanoparticule est illustré sur la figure A.7. Dans nos mesures, il s'agit d'un analyseur VASCO de chez CORDOUAN Technologies, le laser opère à 657 nm.



**Figure A.9 :** Illustration du diamètre hydrodynamique d'une nanoparticule. La DLS donne le diamètre de la sphère qui diffuse de la même manière dans l'échantillon.



## A.3. Autres techniques

### A.3.1. Centrifugation

La centrifugation est une technique permettant de séparer une phase solide d'une phase liquide. Cette technique a principalement été utilisée pour laver les nanoparticules synthétisées. La séparation se fait en appliquant aux colloïdes une force centrifuge importante qui agit comme une pesanteur artificielle sur les particules et accélère leur « sédimentation ». La force centrifuge relative (RCF) s'exprime en « g », la valeur de la pesanteur terrestre ( $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ), se calcule à partir de la formule suivante :

$$\text{RCF} = 1,12 \times r \times (\text{RPM}/1000)^2 \text{ avec : } r = \text{rayon du rotor (mm)}$$

$$\text{RPM} = \text{vitesse de rotation (tour/min)}$$

Dans le cadre de ces travaux, les centrifugations ont été réalisées avec une centrifugeuse Sigma 3-30K avec des rotors à angles fixes pouvant supporter des accélérations (RCF) allant jusqu'à 60000 g. Les centrifugations à haute vitesse ( $\text{RCF} > 10000 \text{ g}$ ) ont été réalisées dans des tubes en Téflon® ou en PPCO et à 4 °C.

### A.3.2. Magnétométrie SQUID

La magnétométrie SQUID (pour Superconducting Quantum Interference Device) est une technique permettant de mesurer avec précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de températures et de champs magnétiques. L'échantillon est soumis à un champ magnétique puissant généré par un aimant supraconducteur. Les perturbations du champ magnétique provoquées par le déplacement de l'échantillon à l'intérieur de celui-ci sont détectées. Dans le cadre de cette thèse, la magnétométrie SQUID utilisé est un Quantum Design MPMS, le champ est de 10 Oe et la température est comprise entre 5 à 300 K. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans un film de téflon® puis pastillés.

Les analyses SQUID ont été réalisées par Thierry Guizouarn de la plateforme Mesures Physiques de l'UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

## Annexe 2 : Listes des abréviations

ADN : Acide Désoxyribonucléique

AFM : anti-ferromagnétique

ANR : Agence Nationale de la Recherche

AOT : dioctyl sulfosuccinate de sodium

APTES : Aminopropyltriethoxysilane

A549 : cellules épithéliales pulmonaires

Bdc : acide benzène 1,4-dicarboxylique.

BMBF : Ministère Fédéral Allemand de l'Education et de la Recherche

BPS : bande d'absorption

CMB :  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$

CMIF :  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CSM : Chimie du Solide et Matériaux

CTAB : cétyl-triméthyl-ammonium

D : dimensionnalité

DAPI : 4,6-diamidino-2-phenylindole

DLVO : Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek

DLS : Dynamic Light Scattering

DMEM : Dulbecco's Modified Eagle Medium

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

DRX : Diffraction des Rayon X

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

EDTA : acide éthylène diamine tétraacétique

E/H : eau dans huile

EPA : United States Environmental Protection Agency

FC : Field Cooling

FCS : sérum de veau fœtal

FM : mode Frank Van der Merwe

FRET : Förster Resonance Energy Transfer

GLY : glycérol

HAADF-STEM : High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy

HaCaT : cellules humaines épidermales keratinocytes

H/E: huile-dans-eau

hip<sup>2-</sup> = 5-hydroxyisophtalate

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

HUVEC : cellules endothéliales humaines

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

J.-C. : Jésus Christ

KB : cellules orales

L929 : cellules de fibroblastes pulmonaires

LED : Light Emitting Diode

Ln : lanthanide

LSPR : Résonance plasmonique de surface localisée

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

MLPs : Nanoparticules magnétiques et luminescentes

MNCs : Nanocristaux magnétiques

MTT : sel de tétrazolium

NC : Nombre de coordination

NCs : Nanocristaux

NIR : Near InfraRed

NHECD : Nano Health-Environment Commented Database

NPs: nanoparticules

PBS : solution saline tamponnée au phosphate

PDT : thérapie photodynamique

PPTT : thérapie plasmonique photothermique

PVP: Poly(vinyl)pyrrolidone

QD : Quantum Dot

RCF : Relative Centrifugial Force

RPMI : Roswell Park Memorial Institute medium

RPS : Résonance des Plasmons de Surface

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

$S_0$  : état électronique singulet fondamental

$S_1/S_2$  : état électronique excité

SDS : dodécyl sulfate de sodium

SEF : Surface Enhanced Fluorescence

SERS : Surface Enhanced Raman Spectroscopy

SK : mode Stranskikrastanov

SPM : superparamagnétisme

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy

$T_1$  : temps de relaxation longitudinal

$T_2$  : temps de relaxation transversal

TEOS : Tétraéthoxysilane

Tf : transferrine

TNT : trinitrotoluène

TMAOH : hydroxyde de tétraméthylammonium

TMS : Triméthylsilane

UMR : Unité Mixte de Recherche

UV : Ultraviolet

VEC : Valence Electron Count

VW: mode Volmer-Weber

XPS : X ray Photoelectron Spectroscopy

ZFC : Zero Field Cooling

### Annexe 3 : Publications et Communications

- [1]- Extended Investigations on Luminescent  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]\text{@SiO}_2$  Nano-particles : Physico-Structural Characterization and Toxicity Studies, T. Aubert, F.Cabello Hurtado, M.A. Esnault, C.Neaime, D. Lebret-Chauvel, S. Jeanne, P. Pellen, C. Roiland, L. Le Polles, N.Saito, K.Kimoto, H. Haneda, N. Ohashi, F.Grasset, S. Cordier, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 20154-20163.
- [2]- Multifunctionnal Hybrid Silica Nanoparticles Based on  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  Phosphorescent Nanosized Clusters, Magnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and Plasmonic Gold Nanoparticles, N. Nerambourg, T. Aubert, C. Neaime, S. Cordier, M. Mortier, G. Patriarche and, F. Grasset, J. Colloids Inter. Sci., 2014, 424, 132–140.
- [3]- Voltage driven photoluminescence of hybrid liquid crystalline ZnO nanoparticles, C. Neaime, M.Prévôt, M. Amela-Cortes, V. Cîrcut, F. Grasset, H.Folliot, Y. Molard, Chem. Eur. J., 2014, 42, 13770-13776.
- [4]- Multi-functional silica nanoparticles based on metal atom clusters: from design to toxicological studies, T. Aubert, N. Nerambourg, C.Neaime, F.Cabello Hurtado, M.A. Esnault, D. Lebret-Chauvel, S. Jeanne, P. Pellen, N.Saito, K.Kimoto, H. Haneda, N. Ohashi, F.Grasset, S. Cordier, Key Engineering Materials, 2014, Vol.617, 179-183.
- [5]- Band-Gap engineering based on  $\text{Ti@ZnO}$  nanocolloids: tunable optical properties, Key Engineering Materials, C.Neaime, F.Grasset, T.Aubert, 2014, Vol.617, 161-165.
- [6]- Magnetic and fluorescent hybrid silica nanoparticles based on the co-encapsulation of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals and  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  luminescent nanosized clusters by water-in-oil microemulsion, C.Neaime, N.Nerambourg, T.Aubert, F.Grasset, S.Cordier, P.Gredin, M.Mortier, Key Engineering Materials, 2014, Vol 617, 174-178.
- [7]- Luminance enhancement of rare earth-based hexanuclear complexes through their nano-aggregation in poly-ol medium, F. Le Natur, G. Calvez, J. Guégan, L. Le Polles, X. Trivelli, K. Bernot, C. Daiguebonne, C. Neaime, K. Costuas, F. Grasset, O. Guillou, Inorganic Chemistry, 2015, Vol 54, 6043-6054.
- [8]- A new green synthetic route for preparing solutions of nanometric lanthanide-based coordination polymers with tunable luminescent properties, C. Neaime, C. Daiguebonne, G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, F. Grasset, S. Cordier, O. Guillou, Journal of Materials Chemistry C. (submitted).
- [9]- One-Pot Synthesis of Highly Blue Luminescent  $\text{ZnO}_{\text{Cya}}\text{@SiO}_2$  nanocolloids, C. Neaime, M. Amela-Cortes, F. Grasset, M. Zakhour, Y. Molard, Chem Com (submitted).
- [10]- Evaluation of functional  $\text{SiO}_2$  nanoparticles toxicity towards different cell lines in a 3D culture model, A. Godard, S. Tricot-Doleux, P. Pellen-Mussi, C. Neaime, N. Nerambourg, F. Cabello-Hurtado, S. Cordier, F. Grasset, S. Jeanne, Toxicology in Vitro (submitted).

[11]- From Colloidal Chemistry to Functional @ZnO and @SiO<sub>2</sub> Nanomaterials, F. Grasset, T. Aubert, C. Neaime, N. Nerambourg, S. Cordier, Y. Molard, M. Mortier, N. Saito, H. Haneda, O. Naoki, MRS 2013, Boston, Massachusetts.

[12]- Nanoparticles and Multifunctional colloids of clusters transition elements and lanthanides complexes, C. Neaime, C. Daiguebonne, F. Grasset, S. Cordier, O. Guillou, International Workshop on Transition Metal Clusters, IWTMC–IV 2014, Novosibirsk, Russia.

[13]- From Sol-Gel and Colloidal Chemistry to Functional @SiO<sub>2</sub> Nanomaterials, F. Grasset, C. Neaime, 8<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies, ICMAT2015, Suntec, Singapore.

[14]- Highly Luminescent Soft Composite Materials Based on M<sub>6</sub> (M: Mo, Re) Clusters or ZnO Nanoparticles, M. Amela-Cortes, A. Gandubert, M. Prévôt, C. Neaime, F. Grasset, S. Cordier, Y. Molard, 8<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies, ICMAT2015, Suntec, Singapore.

[15]- Novel nanocomposites based on silica via reverse microemulsions and lanthanide-based coordination polymers, C. Neaime, C. Daiguebonne, F. Grasset, S. Cordier, O. Guillou, 11th Japan-France workshop on Nanomaterials, NanoMat2015, Rennes, France.

[16]- Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base de clusters et de polymères de coordination à base de terres rares avec les deux approches «bottom-up» et «top-down», C. Neaime, C. Daiguebonne, F. Grasset, S. Cordier, O. Guillou, ISCR PhD workshop 2015, Rennes, France.

## AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

**Titre de la thèse:**

Nanoparticules et colloïdes multifonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition et complexes de lanthanides

**Nom Prénom de l'auteur : NEAIME CHRYSTELLE**

**Membres du jury :**

- Monsieur LUNEAU Dominique
- Monsieur MALLAH Talal
- Monsieur DIERRE Benjamin
- Monsieur GRASSET Fabien
- Monsieur GACOIN Thierry
- Madame DAIGUEBONNE Carole

Président du jury : **Dominique LUNEAU**

Date de la soutenance : 08 Octobre 2015

Reproduction de la these soutenue

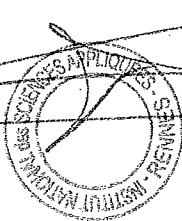
- ☒ Thèse pouvant être reproduite en l'état  
☐ Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 08 Octobre 2015

Signature du président de jury

Le Directeur,

M'hamed DRISSI



A handwritten signature in black ink, which appears to be 'Dominique LUNEAU', written over a horizontal line.